

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平11-190894

(43)【公開日】

平成11年(1999)7月13日

Public Availability

(43)【公開日】

平成11年(1999)7月13日

Technical

(54)【発明の名称】

画像形成方法

(51)【国際特許分類第6版】

G03C 8/06

【FI】

G03C 8/06

【請求項の数】

2

【出願形態】

OL

【全頁数】

19

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平9-358992

(22)【出願日】

平成9年(1997)12月26日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 190894

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) July 13 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) July 13 days

(54) [Title of Invention]

IMAGE FORMATION METHOD

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

G03C 8/06

[FI]

G03C 8/06

[Number of Claims]

2

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

19

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 9 - 358992

(22) [Application Date]

1997 (1997) December 26 days

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000001270

【氏名又は名称】

コニカ株式会社

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000001270

[Name]

KONICA CORPORATION (DB 69-055-2815)

[Address]

Tokyo Prefecture Shinjuku-ku Nishishinjuku 1-26-2

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

滝山 信行

【住所又は居所】

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Takiyama Nobuyuki

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Hino City Sakura-cho 1 Konica Corporation (DB 69-055-2815)

(72)【発明者】

【氏名】

岡崎 正昭

【住所又は居所】

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Okazaki Masaaki

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Hino City Sakura-cho 1 Konica Corporation (DB 69-055-2815)

(72)【発明者】

【氏名】

大林 啓治

【住所又は居所】

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Obayashi Keiji

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Hino City Sakura-cho 1 Konica Corporation (DB 69-055-2815)

Abstract

(57)【要約】

(修正有)

【課題】

白黒画像を形成する方法において、短時間で高濃度、低 Dmin のディスクリミネーションに優れた画像が得られ、さらに画像保存の優れた画像形成方法の提供。

【解決手段】

(57) [Abstract]

(There is an amendment.)

[Problems to be Solved by the Invention]

Regarding to method which forms black-and-white image, image which in the short time is superior in discrimination of high concentration, low Dmin is acquired, furthermore offer of image formation method image storage being superior.

[Means to Solve the Problems]

支持体上に感光性ハロゲン化銀、水に難溶な塩基性金属化合物、親水性バインダー、還元剤を含有するハロゲン化銀感光材料を像様露光後または像様露光と同時に、該塩基性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応し得る化合物及び物理現像核を含有するシートとを膜面を重ね合わせて、水及びハロゲン化銀溶剤の存在下で加熱して銀画像を形成する方法であって、ハロゲン化銀感光材料を構成する少なくとも１層に該水に難溶な塩基性金属化合物および一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする画像形成方法。

一般式(1)

$$(R_1)_n\text{-Ar-SH}$$

(R_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基、カルボキシ基、アシル基、およびスルホニル基を表し、Ar は炭素芳香環または複素芳香環を表す。)

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に感光性ハロゲン化銀、水に難溶な塩基性金属化合物、親水性バインダー、還元剤を含有するハロゲン化銀感光材料を像様露光後または像様露光と同時に、該塩基性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応し得る化合物及び物理現像核を含有するシートとを膜面を重ね合わせて、水及びハロゲン化銀溶剤の存在下で加熱して銀画像を形成する方法であって、ハロゲン化銀感光材料を構成する少なくとも１層に該水に難溶な塩基性金属化合物および一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴する画像形成方法。

一般式(1)

$$(R_1)_n\text{-Ar-SH}$$

(式中 R_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基、カルボキシ基、アシル基、およびスルホニル基を表し、炭素数の合計が 8 以上の基を表す。Ar は炭素芳香環または複素芳香環を表す。n は 0-2 までの整数を表す。)

【請求項 2】

前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

silver halide photosensitive material which on support contains poorly soluble basic metal compound、hydrophilic binder、reductant in photosensitive silver halide、watersimultaneously with after or image exposure image exposure, metal ion and the complex forming reaction which form said basic metal compound sheet which contains compound and the physically developed nucleus which it can do superposing film surface, heating under existing of water and silver halide solvent, with method which forms silver image, compound which at least in 1 silver halide photosensitive material is formed layer in said water is displayed with poorly soluble basic metal compound and General Formula (1) is contained the image formation method of making feature.

General Formula (1)

$$(R_1)_n\text{-Ar-SH}$$

(R_1 displays aliphatic group、aromatic group、heterocyclic group、carboxyl、acyl group、and sulfonyl group, Ar displays the carbon aromatic ring or heteroaromatic ring。)

[Claim(s)]

[Claim 1]

silver halide photosensitive material which on support contains poorly soluble basic metal compound、hydrophilic binder、reductant in photosensitive silver halide、watersimultaneously with after or image exposure image exposure, metal ion and the complex forming reaction which form said basic metal compound sheet which contains compound and the physically developed nucleus which it can do superposing film surface, heating under existing of water and silver halide solvent, with method which forms silver image, compound which at least in 1 silver halide photosensitive material is formed layer in said water is displayed with poorly soluble basic metal compound and General Formula (1) is contained the image formation method feature of doing .

General Formula (1)

$$(R_1)_n\text{-Ar-SH}$$

(R_1 in Formula displays aliphatic group、aromatic group、heterocyclic group、carboxyl、acyl group、and sulfonyl group, total of carbon number displays basis of 8 or more. Ar displays carbon aromatic ring or heteroaromatic ring. n displays integer up to 0 - 2。)

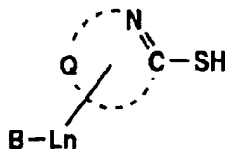
[Claim 2]

compound which is displayed with aforementioned General Formula (1) being below-mentioned General Formula (2), it is a compound which is displayed and the image formation

求項 1 に記載の画像形成方法。

【化 1】

一般式(2)



(式中、Qは炭素原子、窒素原子、酸素原子およびセレン原子の少なくとも一種の原子から構成される5または6員の複素環を形成するのに必要な原子群を表す。またこの複素環は炭素芳香環または複素芳香環で縮合していてもよい。Lは複素環または複素環に縮合した炭素芳香環または複素芳香環に置換した2価の結合基を表し、Bは炭素数8以上のバラスト基を表す。nは0または1の整数を表す。)

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀感光材料(以下、単に感光材料、熱現像感光材料ともいう)を用いた白黒画像の画像形成方法に関し、特に短時間で高濃度、低 Dmin のディスクリミネーションに優れ、かつ画像保存性の優れた白黒画像が得られる画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

現像工程を加熱によって行う熱現像処理は公知であり、カラー画像及び白黒画像を得るものが知られている。

近年、カラー画像が多く用いられるようになっていくが、医療、印刷の分野などでは白黒画像が多く用いられている。

【0003】

このような分野での熱現像白黒感光材料は、例えば、3M社、イメージン社の商品として「ドライシルバー」、「ドライビュー」が熱現像感光材料として広く知られている。

method of stating in Claim 1 which is made feature.

[Chemical Formula 1]

(In Formula, Q displays atom group which is necessary in order to form heterocycle of 5 or 6 members which are formed from atom of the at least one kind of carbon atom, nitrogen atom, oxygen atom and selenium atom. In addition it is possible to condense this heterocycle with carbon aromatic ring or heteroaromatic ring. L displays bonded group of divalent which is substituted in the carbon aromatic ring or heteroaromatic ring which is condensed in heterocycle or heterocycle, the B displays ballast group of carbon number 8 or more. n displays integer of 0 or 1.)

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards image formation method of black-and-white image which uses silver halide photosensitive material (Below, even photosensitive material, photothermographic material you say simply), in especially short time it is superior in discrimination of high concentration, low Dmin, at same time image storage property it was superior it is something regarding image formation method black-and-white image being acquired.

[0002]

[Prior Art]

As for thermal developing process which does developing step with heating with public knowledge, those which obtain color image and black-and-white image are known.

Recently, it is designed in such a way that it can use color image mainly, but with field etc of medicine, printing black-and-white image is mainly used.

[0003]

thermal developing monochromatic photosensitive material with this kind of field as product of for example 3M corporation and イメージン corporation "dry silver", "dry view" is known widely as photothermographic material.

該感光材料は主にハロゲン化銀、有機銀塩、及び還元剤よりなる。

この系は未現像のハロゲン化銀および有機銀塩が画像形成後に感光材料中に残存するため、強い光にさらされたり、長時間保存すると残存ハロゲン化銀や有機銀塩などが反応し、白地が着色してくる。

【0004】

また、黒色を色素を用いて形成する方法がいろいろと提案されている。

特開平 3-260645 号、同 4-147254 号には、カップリング反応を利用した熱現像転写型白黒画像形成方法について開示されているが、この方法においても長い処理時間を要している。

また、短時間で高濃度の画像が得られることを目的に、特開平 7-209834 号には色素放出反応を利用した熱現像転写型白黒画像形成方法について開示されているが、感光材料のバインダー量をできるだけ少なくして、色素供与性化合物の使用量を多くする必要があるため、膜質が低下したり、コストが上昇してしまう。

また、転写による鮮鋭度の低下のため、用途が限定されてしまう。

【0005】

これらの問題点を改良する目的で特開平 7-295176 号、特開平 8-179458 号等には、高濃度で鮮鋭度の優れた感光材料ならびに画像形成方法について記載されているが、銀画像のディスクリミネーションが通常の液現処理の試料に対して劣っていたり、ハロゲン化銀の定着が不十分なため、画像を保存するとステインが上昇することがわかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、白黒画像を形成する方法において、短時間で高濃度、低 Dmin のディスクリミネーションに優れた画像が得られ、さらに画像保存の優れた画像形成方法を提供することにある。

【0007】

said photosensitive material consists of silver halide, organic silver salt, and reductant mainly.

When this system because silver halide and organic silver salt of undeveloped after image formation remain in photosensitive material, is exposed to strong light, lengthy retains remains silver halide and organic silver salt etc react, white area colors.

[0004]

In addition, it is proposed that method which forms black making use of dye is various.

Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 260645 number, same, it is disclosed in 4 - 147254 concerning the thermal developing transfer type black-and-white image formation method which utilizes coupling reaction, but regarding to this method, it requires long process time.

In addition, image of high concentration is acquired in objective, is disclosed with short time concerning thermal developing transfer type black-and-white image formation method which utilizes the dye releasing reaction in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-209834 number, but decreasing binder amount of photosensitive material as much as possible, because it is necessary to make amount used of the dye-providing compound many, film quality decreases, cost rises.

In addition, with copying for decreasing sharpness, application is limited.

[0005]

With objective which improves these problem, it is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-295176 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-179458 number etc concerning photosensitive material and image formation method sharpness being superior in high concentration, but discrimination of the silver image to reach vis-a-vis sample of conventional liquid reality treatment being inferior, fixation of silver halide because of insufficient, When image is retained, stain it rises you understood .

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

As for this invention considering to above-mentioned situation, being something which it is possible, as for objective of this invention, regarding to method which forms black-and-white image, image which in the short time is superior in discrimination of high concentration, low Dmin is acquired, furthermore it is to offer image formation method image storage being superior.

[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0008】

1. 支持体上に感光性ハロゲン化銀、水に難溶な塩基性金属化合物、親水性バインダー、還元剤を含有するハロゲン化銀感光材料を像露光後または像露光と同時に、該塩基性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応し得る化合物及び物理現像核を含有するシートとを膜面を重ね合わせて、水及びハロゲン化銀溶剤の存在下で加熱して銀画像を形成する方法であって、ハロゲン化銀感光材料を構成する少なくとも1層に該水に難溶な塩基性金属化合物および一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴する画像形成方法。

【0009】

一般式(1)

$(R_1)_n\text{-Ar-SH}$

式中 R_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基、カルボキシ基、アシル基、およびスルホニル基を表し、炭素数の合計が8以上の基を表す。

Ar は炭素芳香環または複素芳香環を表す。

n は 0~2 までの整数を表す。

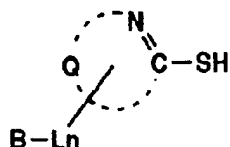
【0010】

2. 前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【0011】

【化2】

一般式(2)



【0012】

式中、Q は炭素原子、窒素原子、酸素原子およびセレン原子の少なくとも一種の原子から構成される5または6員の複素環を形成するのに必

[Means to Solve the Problems]

Above-mentioned objective of this invention is achieved by constitution below.

[0008]

silver halide photosensitive material which on 1. support contains poorly soluble basic metal compound、hydrophilic binder、reductant in photosensitive silver halide、water simultaneously with after or image exposure image exposure, metal ion and the complex forming reaction which form said basic metal compound sheet which contains compound and the physically developed nucleus which it can do superposing film surface, heating under existing of water and silver halide solvent, with method which forms silver image, compound which at least in 1 silver halide photosensitive material is formed layer in said water is displayed with poorly soluble basic metal compound and General Formula (1) is contained the image formation method feature of doing .

[0009]

General Formula (1)

$(R_1)_n\text{-Ar-SH}$

R_1 in Formula displays aliphatic group、aromatic group、heterocyclic group、carboxyl、acyl group、and sulfonyl group, total of carbon number displays basis of 8 or more.

Ar displays carbon aromatic ring or heteroaromatic ring.

n displays integer up to 0 - 2.

[0010]

2. compound which is displayed with aforementioned General Formula (1) being below-mentioned General Formula (2), it is a compound which is displayed and image formation method of stating in Claim 1 which is made feature.

[0011]

[Chemical Formula 2]

[0012]

In Formula, Q displays atom group which is necessary in order to form heterocycle of 5 or 6 members which are formed from atom of the at least one kind of carbon atom、nitrogen

要な原子群を表す。

またこの複素環は炭素芳香環または複素芳香環で縮合していてもよい。

L は複素環または複素環に縮合した炭素芳香環または複素芳香環に置換した 2 価の結合基を表し、B は炭素数 8 以上のバラスト基を表す。

n は 0 または 1 の整数を表す。

【0013】

以下本発明を詳細に説明する。

【0014】

先ず、一般式(1)の化合物について説明する。

【0015】

一般式(1)

$(R_1)_n\text{-Ar-SH}$

一般式(1)において、 R_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基、カルボキシ基、アシル基、スルホニル基、およびスルホ基を表し、炭素数の合計が 8 以上の基を表す。

Ar は炭素芳香環または複素芳香環を表す。

n は 0-2 までの整数を表す。

【0016】

R_1 は置換基を有することができ、置換基としては脂肪族基、芳香族基、複素環基、ハロゲン原子の置換したアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、カルボニル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、複素環オキシ基、カルボニルオキシ基、ウレタン基、スルホニルオキシ基、アミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルホニル基、スルファモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、および複素環チオ基等が挙げられる。

【0017】

前記一般式(1)において R_1 にはバラスト基が置換することが好ましい。

好ましいバラスト基としては、熱現像する間、本発明の一般式(1)で表される化合物および銀塩(または銀錯体)の拡散性を低下または耐拡散化される分子の大きさおよび形状を備えている有機バラスト基であり、一般的に少なくとも 8 個の炭素原子を有するものであり、より好ましくは

atom、oxygen atom and selenium atom.

In addition it is possible to condense this heterocycle with carbon aromatic ring or heteroaromatic ring.

L displays bonded group of divalent which is substituted in the carbon aromatic ring or heteroaromatic ring which is condensed in heterocycle or heterocycle, the B displays ballast group of carbon number 8 or more.

n displays integer of 0 or 1.

[0013]

Below this invention is explained in detail.

[0014]

First, you explain concerning compound of General Formula (1).

[0015]

General Formula (1)

$(R_1)_n\text{-Ar-SH}$

In General Formula (1), R_1 displays aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, carboxyl, acyl group, sulfonyl group, and sulfo group, total of carbon number displays basis of 8 or more.

Ar displays carbon aromatic ring or heteroaromatic ring.

n displays integer up to 0 - 2.

[0016]

R_1 has substituent, it is possible, it can list alkyl group, halogen atom, cyano group, nitro group, hydroxyl group, carbonyl group, oxycarbonyl group, carbamoyl group, alkoxy group, aryloxy group, heterocycle oxy group, carbonyl oxy group, urethane group, sulfonyloxy group, amino group, sulfonyl amino group, sulfamoyl amino group, acyl amino group, ureido group, sulfonyl group, sulfamoyl group, alkyl thio group, aryl thio group, and heterocycle thio group etc which aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, halogen atom substitutes as substituent.

[0017]

ballast group substitutes in R_1 in aforementioned General Formula (1) is desirable.

As desirable ballast group, thermal developing while doing, diffusivity of compound and silver salt (Or silver complex) which are displayed with General Formula (1) of this invention decrease or with organic ballast group which has size and shape of molecule which the antidiffusion is done, being something which generally at least possesses 8 carbon

8 個~40 個の炭素原子(置換基を有する場合には、置換基の炭素原子を含む)を有する(置換基を有するものを含む)。

さらに好ましいバラスト基としては炭素数の合計が 10~40 個であり、特に 12~40 個が好ましい。

また、R₁ で表される置換基としてはカルボン酸基、スルホン酸基が置換していないことが好ましい。

【0018】

以下に本発明の一般式(1)に用いられるバラスト基の好ましい具体例を示す。

【0019】

【化 3】

atom, more preferably 8 - it possesses 40 carbon atom (When it possesses substituent, carbon atom of substituent is included.), (Those which possess substituent are included.).

Furthermore total of carbon number with 10 - 40, especially 12 - 40 is desirable as desirable ballast group.

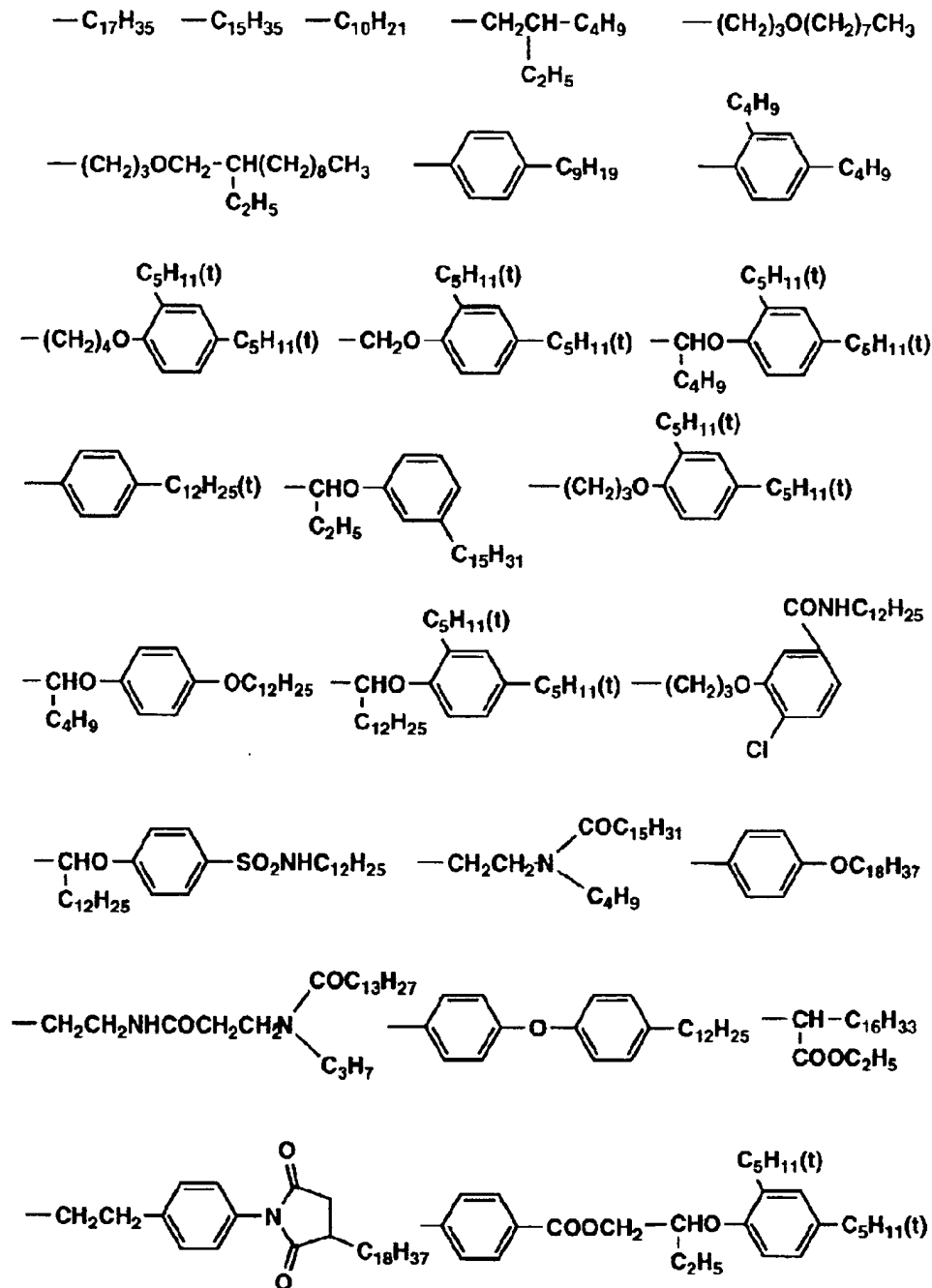
In addition, carboxylic acid group、 sulfonic acid group has not substituted as substituent which is displayed with R₁, it is desirable .

[0018]

embodiment where ballast group which is used for General Formula (1) of this invention below is desirable is shown.

[0019]

[Chemical Formula 3]



【0020】

一般式(1)で表される化合物は、好ましくは下記一般式(2)で表される化合物である。

【0021】

【化 4】

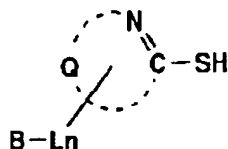
[0020]

compound which is displayed with General Formula (1) is compound which is displayed with preferably below-mentioned General Formula (2).

[0021]

[Chemical Formula 4]

一般式(2)



【0022】

一般式(2)において、Q は炭素原子、窒素原子、酸素原子およびセレン原子の少なくとも一種の原子から構成される5または6員の複素環を形成するのに必要な原子群を表す。

またこの複素環は炭素芳香環または複素芳香環で縮合していてもよい。

L は複素環または複素環に縮合した炭素芳香環または複素芳香環に置換した2価の結合基を表し、B は炭素数8以上のバラスト基を表す。

n は0または1の整数を表す。

【0023】

一般式(2)において Q は炭素原子、窒素原子、酸素原子およびセレン原子の少なくとも一種の原子から構成される5または6員の複素環を形成するのに必要な原子群を表し、C,N,Q で形成される複素環として例えばイミダゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、チアゾール類、チアジアゾール類、オキサゾール類、オキサジアゾール類、ピリミジン等のヘテロ環が挙げられる。

またこれらの環は縮合環を形成していてもよい。

これらの複素環および縮合環にはそれぞれ置換基を有していても良いアルキル基(例えば、炭素数1~6の直鎖、分岐のアルキル基、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)およびアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、ニトロ基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)、メルカプト基、シアノ基等の置換基を有していてもよい。特に好ましい C,N,Q で構成される複素環としてトリアゾール環、テトラゾール環であり、縮合環を形成している場合はベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、プリンが特に好ましい。)

【0024】

前記一般式(2)においてLで表される2価の基としては、好ましくは炭素数1~7のアルキレン基

【0022】

In General Formula (2), Q displays atom group which is necessary in order to form heterocycle of 5 or 6 members which are formed from atom of at least one kind of carbon atom, nitrogen atom, oxygen atom and selenium atom.

In addition it is possible to condense this heterocycle with carbon aromatic ring or heteroaromatic ring.

L displays bonded group of divalent which is substituted in the carbon aromatic ring or heteroaromatic ring which is condensed in heterocycle or heterocycle, the B displays ballast group of carbon number 8 or more.

n displays integer of 0 or 1.

【0023】

Q displays atom group which is necessary in order to form the heterocycle of 5 or 6 members which are formed from atom of at least one kind of the carbon atom, nitrogen atom, oxygen atom and selenium atom in General Formula (2), can list for example imidazoles, triazoles, tetrazoles, thiazoles, thiadiazoles, oxazoles, oxadiazoles, pyrimidine or other heterocyclic ring as heterocycle which is formed with C,N,Q.

In addition these rings may form fused ring.

In these heterocycle and fused ring alkyl group which is good having possessed substituent respectively (alkyl group, alkenyl group of straight chain, branch of for example carbon number 1~6 (for example vinyl group, allyl group etc) and aryl group (for example phenyl group, naphthyl group etc), nitro group, halogen atom (for example chlorine atom, bromine atom etc), it is good having possessed mercapto group, cyano group or other substituent. Especially when with triazole ring, tellurazole ring, fused ring is formed as heterocycle which is formed with desirable C,N,Q, benzoxazole, benzothiazole, purine especially is desirable.)

【0024】

alkylene group of preferably carbon number 1~7 (for example methylene group, ethylene group, propylene group etc),

(例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基等)、アルケニレン基(例えばビニレン基、プロペニレン基)、アリーレン基(例えばp-フェニレン基、m-フェニレン基、o-フェニレン基)、イミノ基、カルボニル基、スルホニル基、エーテル基、またはこれらを組み合わせた基(例えばアルキレンカルボニルアミノ基、アラルキレンアミノ基、スルホニルアミノ基等)が挙げられるが、さらに具体的には以下のものが挙げられる。

【0025】

-CONH-, -SO₂NH-, -NHCONH-, -COO-, -NHCO-, -NHSO₂-, -O-, -S-, -NR-(Rは水素原子またはアルキル基)及び-CO-である。

【0026】

前記一般式(2)の B で表されるバラスト基としては、一般式(1)のバラスト基の説明と同義の基を表す。

また、Q および B の置換基としてカルボン酸基、スルホン酸基が置換していないことが好ましい。

【0027】

次に本発明の一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0028】

【化 5】

alkenylene group (for example vinylene group, propenylene group), arylene group (for example p-phenylene group, m-phenylene group, o-phenylene group), imino group, carbonyl group, sulfonyl group, ether group, or combined group (for example alkylene carbonyl amino group, aralkylene amino group, sulfonyl amino group etc) can list these, as bivalent group which is displayed with the L in aforementioned General Formula (2), but furthermore you can list those below concretely.

[0025]

-CONH-, -SO₂NH-, -NHC
ONH-, -COO-, -NHC
O-, -NHSO₂-, -O-, -S-, -NR- (As for R
hydrogen atom or alkyl group) and
-CO- is.

[0026]

Explanation and synonymous basis of ballast group of General Formula (1) are displayed as ballast group which is displayed with B of the aforementioned General Formula (2).

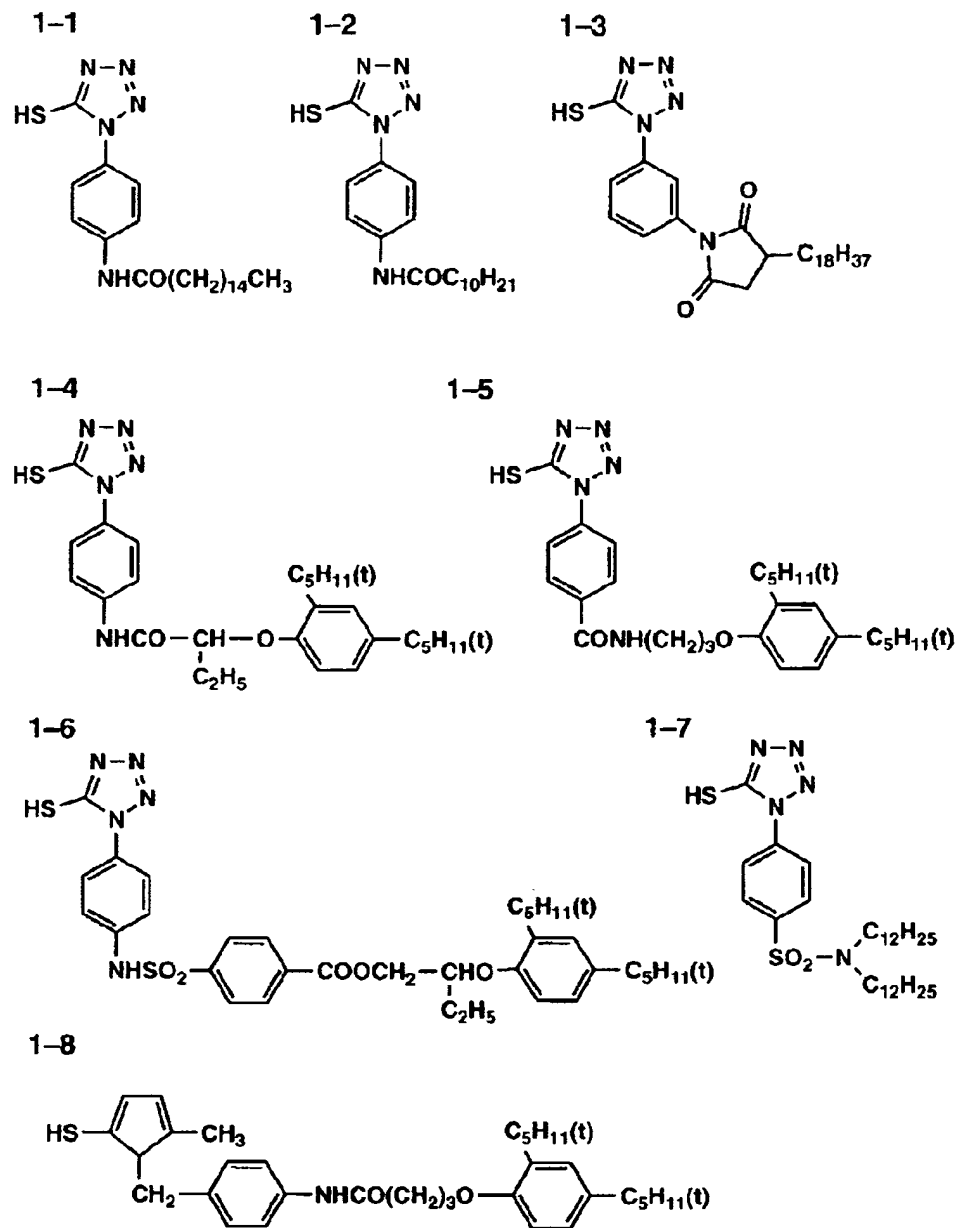
In addition, carboxylic acid group, sulfonic acid group has not substituted as substituent of Q and B, it is desirable.

[0027]

embodiment of compound which is displayed next with General Formula (1) of this invention is shown, but this invention is not something which is limited with these.

[0028]

[Chemical Formula 5]



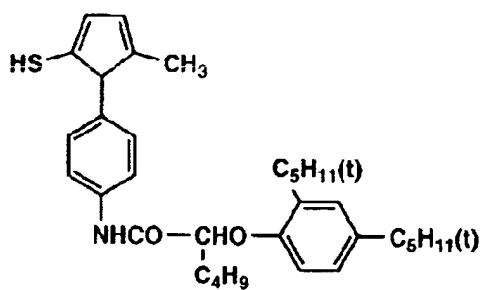
[0029]

[化 6]

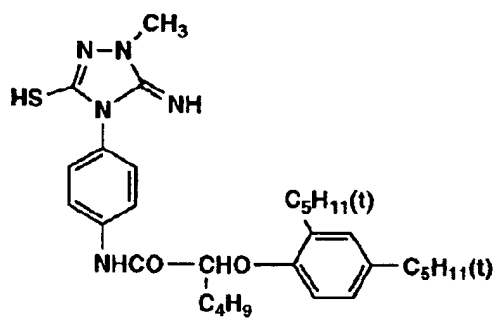
[0029]

[Chemical Formula 6]

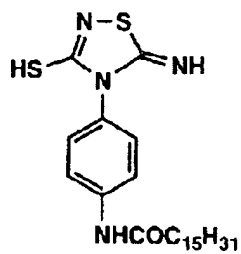
1-9



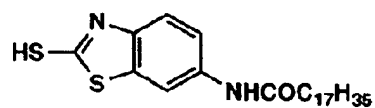
1-10



1-11



1-12



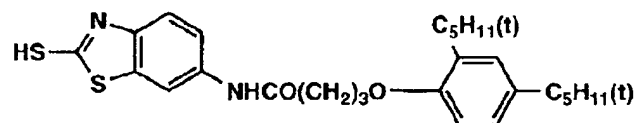
【0030】

【化 7】

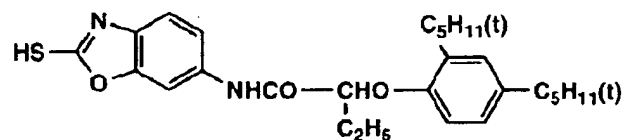
[0030]

[Chemical Formula 7]

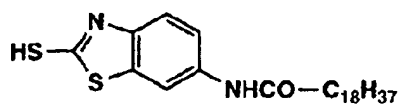
1-13



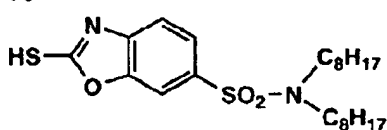
1-14



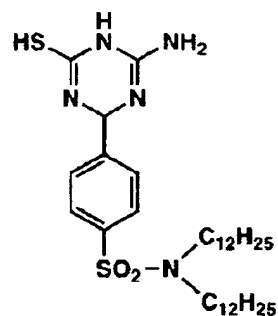
1-15



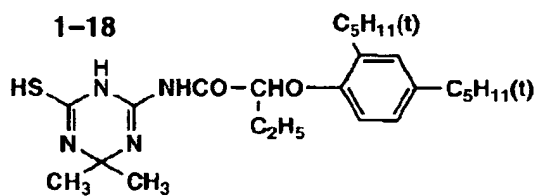
1-16



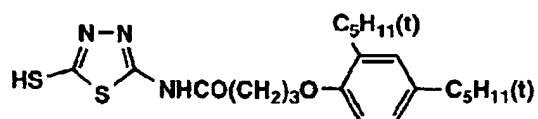
1-17



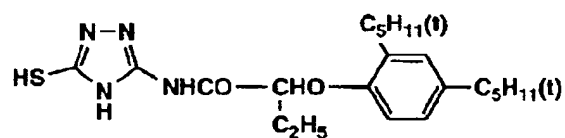
1-18



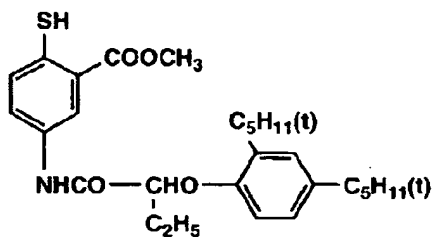
1-19



1-20



1-21



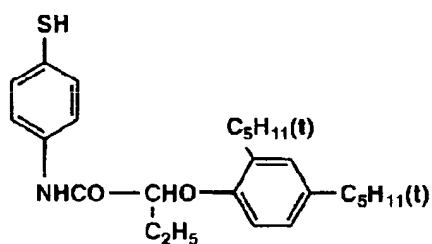
[0031]

[化 8]

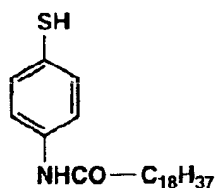
[0031]

[Chemical Formula 8]

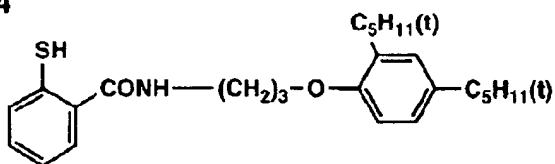
1-22



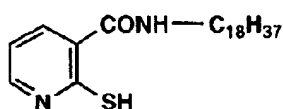
1-23



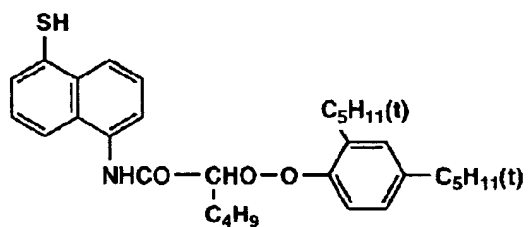
1-24



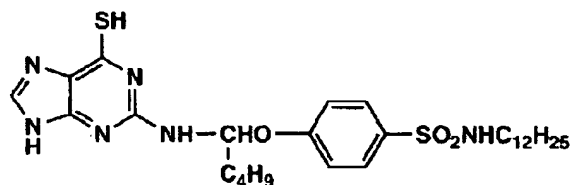
1-25



1-26



1-27



[0032]

本発明の一般式(1)で表される化合物の感光材料への添加量は、該化合物の種類、単用かまたは2種以上の併用使用か、または用いられる

[0032]

addition quantity to photosensitive material of compound which is displayed with General Formula (1) of this invention, types, single business of said compound or combined use of

感光性ハロゲン化銀の種類、量、混合比等に応じて決定すればよいが、ハロゲン化銀 1 モル当たり、 10^{-3} ~ 2 モルが好ましく、さらに好ましくは、 10^{-2} ~ 2 モルである。

特に好ましくは 10^{-1} モル~ 1.5 モルである。

【0033】

本発明の化合物を感光材料に含有させる方法は疎水性の場合は高沸点有機溶媒に溶解させて、乳化分散し添加することができる。

また、固体微粒子として親水性バインダー中に分散されていることが好ましく、本発明の化合物を、酢酸エチル、メタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶媒および高沸点有機溶媒を実質的に含まず、1 種または 1 種以上の安定剤または粉砕剤を含んでも良い水溶液と混合することにより調製することができる。

固体分散物の調製の方法としては、固体を 1 種または 1 種以上の安定剤または粉砕剤を含んでも良い水溶液中で、硬い無機粉砕媒体と繰り返し衝突させることにより調製する。

硬い無機粉砕媒体としては、砂、シリカ球、ステンレススチール、シリコンカーバイド、ガラス、ジルコニウム、酸化ジルコニウム、アルミナ、チタン等のビーズを用いる。

これらのビーズサイズは通常 0.25 ~ 3.0 mm の範囲である。

ボールミル、メディアミル、アトリッターミル、ジェットミル、振動ミル等を用いて粒子サイズを減少させることが多く用いられる。

【0034】

上記のようにして得られた分散液の疎水性化合物の平均粒径としては、従来この方法で通常得られる範囲のものが使用でき、一般には通常 0.05 ~ 1.5 μ m、好ましくは 0.1 ~ 1.0 μ m の間である。

【0035】

また、本発明の化合物は 1 種であっても 2 種以上を併用してもよい。

【0036】

本発明に用いられる分散には安定剤または分散助剤が用いられる。

安定剤または分散助剤としては界面活性剤または親水性コロイドのことをいう。

2 kinds or more, or if it should have decided according to types, quantity and proportion etc of photosensitive silver halide which is used, but per mole of silver halide, 10^{-3} ~ 2 mole is desirable, furthermore it is a preferably, 10^{-2} ~ 2 mole.

It is a particularly preferably 10^{-1} mole~ 1.5 mole.

[0033]

In case of hydrophobic melting in high boiling point organic solvent, emulsification it does method which contains compound of this invention in photosensitive material and can add.

In addition, it is dispersed in hydrophilic binder as solid fine particle, it can manufacture by mixing with aqueous solution which is desirable, is good including 1 kind or stabilizer or pulverization agent of the one kind or more compound of this invention, not to include ethylacetate, methanol, methylethyl ketone or other organic solvent or high boiling point organic solvent substantially.

As method of manufacturing solid dispersion, solid in aqueous solution which is good including 1 kind or stabilizer or pulverization agent of one kind or more, it manufactures by repeatedly colliding with hard inorganic milling medium.

As hard inorganic milling medium, sand and silica sphere, stainless steel, silicon carbide, glass, zirconium, zirconium oxide, alumina, titanium or other beads are used.

These beads size are range of usually 0.25 - 3.0 mm.

particle size is decreased is mainly used making use of ball mill, media mill and attritor mill, jet mill, vibrating mill etc.

[0034]

Be able to use those of range which is usually acquired until recently with this method as average particle diameter of hydrophobic compound of dispersion which it acquires as description above, it is between usually 0.05 - 1.5 μ m, preferably 0.1 ~ 1.0 μ m generally.

[0035]

In addition, compound of this invention may jointly use 2 kinds or more with even 1 kind.

[0036]

It can use to dispersion which is used for this invention stabilizer or dispersing aid.

It is detergent or hydrophilic colloid saw as stabilizer or dispersing aid.

[0037]

界面活性剤は公知のアニオン性、カチオン性、ノニオン性、ベタイン性界面活性剤およびフッ素界面活性剤を用いることができる。

例えば、界面活性剤はアルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N'-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン性界面活性剤、またはアルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族または複素環を含むホスホニウムまたはスルホニウム塩類などのカチオン性活性剤、あるいはサポニン(ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体、グリシドール誘導体、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などのノニオン性界面活性剤を用いることができる。

[0038]

親水性コロイドは公知の水溶性ポリマー、例えばポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸塩、ゼラチン、誘導体ゼラチン(フタル化ゼラチン、フェニルカルバモイル化ゼラチン)、セルロース誘導体(セルロースエーテル、セルロースエステル等)、デンプン、アラビアゴム、プルラン、デキストラン、デキストリン等の合成あるいは天然の高分子物質等が用いられる。

[0039]

本発明の熱現像感光材料における本発明の一般式(1)で表される化合物の添加層は、感光材料を構成する層(乳剤層、非感光性中間層、下引き層、保護層)のいずれの層に添加してもよいが、乳剤層以外の非感光性層に添加するのが好ましい。

さらに好ましくは乳剤層よりも支持体側の非感光性層に添加するのが好ましい。

[0040]

本発明の水に難溶な塩基性金属化合物は、亜

[0037]

detergent can use anionic, cation, nonionic, betaine characteristic detergent and fluorine detergent of the public knowledge.

for example detergent alkyl carbonate, alkyl sulfonate, alkylbenzene sulfonate, alkyl naphthalene sulfonate, alkyl sulfate ester, alkyl phosphate ester and N- acyl-N- alkyl taurine, anionic surfactant, or includes alkyl amine salts, aliphatic or aromatic quaternary ammonium salt, pyridinium, imidazolium or other heterocycle quaternary ammonium salt, and aliphatic or the heterocycle phosphonium or sulfonium salts or other cation surfactant, or saponin which include sulfosuccinic acid esters, sulfo alkyl polyoxyethylene alkyl phenyl ethers, polyoxyethylene alkyl phosphate ester or other, carboxyl group, sulfonic acid group, phosphoric acid group, sulfuric acid ester group, phosphate ester group or other acidic group (steroid system), can use alkyl ester or other nonionic surfactant of fatty acid esters, sugar of alkylene oxide derivative, glycidol derivative, polyhydric alcohol.

[0038]

hydrophilic colloid is used water soluble polymer, for example polyethylene glycol, polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, poly acrylamide, polystyrene sulfonate, gelatin, derivative gelatin of public knowledge (phthalated gelatin, phenyl carbamoylated gelatin), cellulose derivative (cellulose ether, cellulose ester etc), starch, gum arabic, pullulan, dextran, dextrin or other synthesis or natural polymeric substance etc.

[0039]

It is possible to add added layer of compound which is displayed with General Formula (1) of this invention in photothermographic material of this invention, to whichever layer of layer (emulsion layer, photo-insensitive interlayer, subbing layer, protective layer) which forms photosensitive material, but it is desirable to add to nonphotosensitive layer other than emulsion layer.

Furthermore, it is desirable to add to nonphotosensitive layer of support side in comparison with preferably emulsion layer .

[0040]

poorly soluble basic metal compound, with oxide,

鉛またはアルミニウムの酸化物、水酸化物、塩基性炭酸塩で、特に好ましくは酸化亜鉛、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛である。

水に難溶な塩基性金属化合物は固体微粒子として親水性バインダー中に分散させて使用する。

微粒子の平均粒径は通常 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

【0041】

本発明の水に難溶な塩基性金属化合物は前記一般式(1)と同一層に添加する。

一般式(1)の化合物と水に難溶な塩基性金属塩を同一層に添加した場合は、別層に添加した場合に比べ、特に D_{min} が低い画像が得られた。

これは、予想外の効果であり、水に難溶な塩基性金属化合物と一般式(1)を同一層に含有することにより抑制効果が著しく向上した。

本発明の水に難溶な塩基性金属化合物の添加層は、感光材料を構成する層(乳剤層、非感光性中間層、下引き層、保護層)のいずれの層に添加してもよいが、乳剤層以外の非感光性層に添加するのが好ましい。

さらに好ましくは乳剤層よりも支持体側の非感光性層に添加するのが好ましい。

【0042】

水に難溶な塩基性金属化合物の感光材料への添加量は通常 $0.1 \sim 5 \text{g/m}^2$ 、好ましくは $0.5 \sim 2.5 \text{g/m}^2$ である。

【0043】

本発明の還元剤としては、従来公知のものの中から適切なものを選択して使用できる。

ここで言う還元剤には、現像時に還元剤を放出する還元剤プレカーサーも含まれる。

【0044】

本発明に用いることのできる還元剤としては、例えば、米国特許 3,351,286 号、同 3,761,270 号、同 3,764,328 号、同 3,342,599 号、同 3,719,492 号明細書、リサーチ・ディスクローチャー 12,146 号、同 15,108 号、同 15,127 号、及び特開昭 56-27132 号、同 53-135628 号、同 57-79035 号記載の p-フェニレンジアミン系及び、p-アミノフェノール系現像主薬、リン酸アミドフェノール系

hydroxide、basic carbonate of zinc or aluminum, is particularly preferably zinc oxide、zinc hydroxide、basic zinc carbonate in water of this invention.

As for poorly soluble basic metal compound dispersing in hydrophilic binder as solid fine particle, you use for the water.

average particle diameter of fine particle with usually $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$, is preferably $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$.

【0041】

Aforementioned General Formula (1) with it adds poorly soluble basic metal compound to same layer in water of this invention.

Case poorly soluble basic metal salt is added to same layer in compound and water of General Formula (1), when it adds to separate layer, you compared, image where especially D_{min} is low acquired.

As for this, with unexpected effect, suppression effect improved considerably by in water containing poorly soluble basic metal compound and General Formula (1) in same layer.

It is possible to water of this invention to add added layer of the poorly soluble basic metal compound, to whichever layer of layer (emulsion layer、photo-insensitive interlayer、subbing layer、protective layer) which forms photosensitive material, but it is desirable to add to nonphotosensitive layer other than emulsion layer.

Furthermore, it is desirable to add to nonphotosensitive layer of support side in comparison with preferably emulsion layer.

【0042】

addition quantity to photosensitive material of poorly soluble basic metal compound is usually $0.1 \sim 5 \text{g/m}^2$ 、preferably $0.5 \sim 2.5 \text{g/m}^2$ in the water.

【0043】

As reductant of this invention, selecting appropriate ones from midst of those of prior public knowledge, you can use.

When developing also reductant precursor which discharges reductant is included in reductant referred to here.

【0044】

As reductant which can use for this invention, for example U.S. Patent 3,351,286 number and the same 3,761,270, same 3,764,328, same 3,342,599, same 3,719,492 specification、Research Disclosure 12,146 numbers, same 15,108, same 15,127, and Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-27132 number, same 53-135628, same p-phenylenediamine system which is stated in 57-79035 and、p-amino phenol type main developing agent、phosphoric

JP1999190894A

現像主薬、スルホンアミドアニリン系現像主薬、及びヒドラゾン系現像主薬、フェノール類、スルホンアミドフェノール類、ポリヒドロキシベンゼン類、ナフトール類、ヒドロキシビスナフチル類、メチレンビスフェノール類、アスコルビン酸類、1-アリール-3-ピラゾリドン類、ヒドラゾン類、ヒドロキシアミン類及び上記種々の還元剤のプレカーサー類がある。

【0045】

還元剤は2種以上併用してもよく、特に1-アリール-3-ピラゾリドンまたはその誘導体とヒドロキシアミン誘導体およびヒドロキシアミン誘導体との組合せが好ましい。

還元剤の使用量は、銀1モルに対して0.01~20モル、特に好ましくは0.1~10モルである。

【0046】

本発明の画像形成方法に用いられる熱現像感光材料は感光性ハロゲン化銀粒子を構成成分として含有する。

感光性ハロゲン化銀粒子としては従来公知のものを使用することができ、例えば、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀を用いることができる。

なかでも塩化銀、塩臭化銀が好ましく、塩素の含有率が70%以上が好ましく、さらに80%以上が好ましい。

特に塩素の含有率が90%以上あるいは塩化銀が好ましい。

【0047】

これらのハロゲン化銀粒子は粒子内部から表面まで均一な組成を有するもの、内部と表面で組成が異なるいわゆるコア/シェル型あるいはステップ状もしくは連続的に組成が変化している多層構造からなるハロゲン化銀であってもよい。

【0048】

さらにハロゲン化銀は粒径の比較的揃った単分散であっても、粒径分布が広い多分散であってもよい。

【0049】

またハロゲン化銀粒子の形状は立方体、球形、8面体、12面体、14面体等の明確な晶癖を有するものまたはそうでないもの等を用いることができる。

また、例えば特開昭58-111933号、同

acid amide phenol type main developing agent, sulfonamide
 アニ phosphorus type main developing agent, and
 hydrazone main developing agent, phenols, sulfonamide
 phenols, poly hydroxy benzene, naphthol, hydroxy bis
 naphthyl and methylene bisphenols, ascorbic acid, 1-aryl-3-
 pyrazolidones, hydrazone there are precursor of type,
 hydroxylamine and above-mentioned various reductant.

【0045】

2 kinds or more it is possible to jointly use reductant, especially 1-aryl-3-pyrazolidone or its derivative and combination with hydroquinone derivative and hydroxylamine derivative is desirable.

amount used of reductant is 0.01 - 20 mole, particularly preferably 0.1~10 mole vis-a-vis silver 1 mole.

【0046】

photothermographic material which is used for image formation method of this invention contains the photosensitive silver halide particle as ingredient.

Uses those of prior public knowledge as photosensitive silver halide particle to be possible, for example silver chloride, silver bromide, silver bromiodide, silver bromochloride, silver chloriodobromide can be used.

silver chloride, silver bromochloride is desirable even among them, content of chlorine 70% or more is desirable, furthermore 80% or more is desirable.

content of especially chlorine 90% or more or silver chloride is desirable.

【0047】

As for these silver halide particle from particle internal to surface those which possess the uniform composition. It is good even with silver halide which consists of multilayer structure where composition has changed in so-called core/shell type or step or continuous where composition differs in internal and surface.

【0048】

Furthermore silver halide with monodisperse where particle diameter is even relatively and is good with polydisperse where particle diameter distribution is wide.

【0049】

In addition shape of silver halide particle so those which possess cube, spherical shape, octahedron, 12-hedron, 1 tetrahedron or other distinct crystal habit orthose etc which are not can use.

In addition, for example Japan Unexamined Patent

58-111934 号、リサーチ・ディスクロージャー 22,534 に記載されているような、2つの平行する結晶面を有し、かつ、これらの結晶面は各々他の結晶面よりも面積が大きい粒子であって粒子の直径対厚さの比が約 5:1 以上の平板状ハロゲン化銀も用いることができる。

【0050】

さらに、例えば米国特許 2,592,250 号、同 3,220,613 号、同 3,271,257 号、同 3,317,322 号、同 3,511,622 号、同 3,531,291 号、同 3,447,927 号、同 3,761,266 号、同 3,703,584 号、同 3,736,140 号、同 3,761,276 号、特開昭 50-8524 号、同 50-38525 号、同 52-15661 号、同 55-127549 号等に記載されている粒子表面が予めカブラされていない内部潜像型ハロゲン化銀乳剤も用いることができる。

【0051】

また、感光性ハロゲン化銀粒子はその粒子形成の任意の段階に於て、イリジウム、金、ロジウム、鉄、鉛等の金属イオン種を適当な塩の形で添加することができる。

【0052】

この場合、これらの金属イオンは銀 1 モルあたり、 10^{-7} ~ 10^{-5} モルの範囲で添加するのが一般的である。

【0053】

上記感光性ハロゲン化銀粒子の粒径は通常 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

また、階調調整のため、同一の感光性層中に異なる平均粒子径を有するハロゲン化銀を併用することも可能である。

【0054】

感光性ハロゲン化銀粒子は公知の増感剤(例えば、活性ゼラチン、無機硫黄、チオ硫酸ナトリウム、二酸化チオ尿素、塩化金酸ナトリウム等)でハロゲン化銀粒子表面を化学増感することが好ましい。

化学増感は、含窒素ヘテロ環化合物やメルカプト基含有ヘテロ環化合物の存在下に行なうことも可能である。

【0055】

上記感光性ハロゲン化銀粒子は、公知の分光増感色素により青、緑、赤、赤外光への分光増感を適宜施すことができる。

Publication Showa 58-111933 number, it seems that is stated in same 58- 111934, Research Disclosure 22,534, 2 it possesses crystal surface which is parallel, at the same time, as for these crystal surface ratio of diameter anti- thickness of the particle approximately 5: can use also flat plate silver halide of 1 or more with the particle where surface area is large in comparison with each other crystal surface .

【0050】

Furthermore, for example U.S. Patent 2,592,250 number and same 3,220,613, same 3,271,257, same 3,317,322, same 3,511,622, same 3,531,291, same 3,447,927, same 3,761,266, same 3,703,584, same 3,736,140, same 3,761,276, Japan Unexamined Patent Publication Showa 50-8524 number, same 50 - 38525, same 52 - 15661, Same 55 - You can use also internal latent image type silver halide emulsion where particle surface which in 127549 etc is stated is not done coupler beforehand.

【0051】

In addition, photosensitive silver halide particle regarding to step of option of the grain forming, can add iridium, gold, rhodium, iron, lead or other metal ion species in form of suitable salt.

【0052】

In this case, as for these metal ion it is general to add in range of the silver per mole, 10^{-7} ~ 10^{-5} mole.

【0053】

particle diameter of above-mentioned photosensitive silver halide particle with usually $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$, is preferably $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$.

In addition, for gradation adjustment, also it is possible to jointly use silver halide which possesses average particle diameter which differs in same photosensitive layer.

【0054】

photosensitive silver halide particle chemical sensitization does silver halide particle surface with sensitizer (for example active gelatin, inorganic sulfur, sodium thiosulfate, thiourea dioxide, chloroauric acid sodium etc) of public knowledge, it is desirable .

chemical sensitization nitrogen containing heterocyclic compound and doing under existing of mercapto group-containing heterocyclic compound is possible.

【0055】

Above-mentioned photosensitive silver halide particle, blue, green, red, as needed administers spectral sensitizing to infrared light with spectral sensitizing pigment of public

JP1999190894A

感を適宜施すことができる。

代表的な増感色素は、例えば特開昭 59-180553 号公報、同 60-140335 号公報、同 60-263937 号公報、同 61-65232 号公報、同 61-153635 号公報、同 61-153631 号公報、同 62-32446 号公報、同 63-61242 号公報、同 63-138343 号公報、特開平 3-163440 号公報、同 4-31854 号公報、同 4-34547 号公報、同 5-45833 号公報等に記載されている。

更に例えば、特開昭 62-39846 号公報、同 62-86360 号公報、同 62-89037 号公報、同 62-147450 号公報、同 62-147451 号公報等に記載されているように増感色素は 2 種以上を単一のハロゲン化銀に併用しても良い。

【0056】

これらの増感色素の使用量はハロゲン化銀 1 モル当り、通常 10^{-5} ~ 10^{-2} mol である。

増感色素はハロゲン化銀乳剤のどの過程において添加してもよく、具体的にはハロゲン化銀粒子形成時、可溶性塩類の除去時、化学増感開始前、化学増感時、あるいは化学増感終了以降のいずれであってもよい。

【0057】

これらの感光性ハロゲン化銀粒子及び感光性銀塩形成成分は感光材料 1m² 当り通常 0.01~40g、好ましくは 0.05~25g の範囲で用いられる。

【0058】

本発明の画像形成方法に用いられる熱現像感光材料には、必要に応じて感度の上昇や、現像性の向上を目的として、公知の有機銀塩を用いることができる。

【0059】

好ましい有機銀塩としては、長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩やヘテロ環を有するカルボン酸の銀塩及び、イミノ基を有する化合物の銀塩である。

【0060】

塩基性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応し得る化合物は、感光材料とは別の支持体のシートに含有する(以下錯化剤シートとする)。

knowledge, it is possible.

representative sensitizing dye is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-180553 disclosure, same 60 - 140335 disclosure, same 60 - 263937 disclosure, same 61 - 65232 disclosure, same 61 - 153635 disclosure, same 61 - 153,631 disclosure, same 62 - 32446 disclosure, same 63 - 61242 disclosure, same 63 - 138343 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-163440 disclosure, same 4 - 31,854 disclosure, same 4 - 34547 disclosure, same 5 - 45833 disclosure etc.

Furthermore as stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 62- 39846 disclosure, same 62 - 86360 disclosure, same 62 - 89037 disclosure, same 62 - 147450 disclosure, same 62 - 147451 disclosure etc, the sensitizing dye is good jointly using 2 kinds or more to single silver halide.

【0056】

amount used of these sensitizing dye is silver halide per mole, usually 10^{-5} ~ 10^{-2} mol.

It is possible to add sensitizing dye in which process of silver halide emulsion, concretely at time of silver halide grain forming, when removing soluble salt, before start of chemical sensitization, at time of chemical sensitization, or with whichever after end of chemical sensitization is good.

【0057】

These photosensitive silver halide particle and photosensitive silver salt formation component per photosensitive material 1m² are used in range of usually 0.01- 40 g, preferably 0.05~25g.

【0058】

organic silver salt of public knowledge can be used to photothermographic material which is used for the image formation method of this invention, with rise of according to need sensitivity and the improvement of developing behavior as objective.

【0059】

As desirable organic silver salt, it is a silver salt of long chain aliphatic carboxylic acid and a silver salt of the carboxylic acid which possesses heterocyclic ring and a silver salt of compound which possesses imino group.

【0060】

metal ion and complex forming reaction which form basic metal compound compound which it can do contains in sheet of another support from photosensitive material (It makes below complexing agent sheet.).

好ましい金属イオンと錯形成反応し得る化合物は例えば特開昭 62-174745 号、同 62-187847 号、特開平 8-87097 号に記載されている。

特に、ピコリン酸、EDTA、ベンジルイミノニ酢酸等のグアニジウム塩、メチルグアニジウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩、アルカリ金属塩が好ましい。

錯化剤シートへの含有量は $0.01 \sim 15 \text{ g/m}^2$ であり、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ である。

[0061]

本発明の熱現像感光材料および錯化剤シートに用いることのできるバインダーとしては、親水性バインダーが好ましく、例えばエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール(分子量が約 2000 以上)、ゼラチン、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体、セルロース誘導体、デンプン、寒天、アラビアゴム等の合成あるいは天然の高分子物質等があり、これらは単独で、あるいは 2 種以上併用して用いることが出来る。

[0062]

特にゼラチンは好ましく用いられるが、ゼラチンとしては通常のアルカリ処理ゼラチンまたは酸処理ゼラチン、或はフェニルカルバモイル化ゼラチンやフタル化ゼラチンなどのゼラチン誘導体が用いられ、ゼラチンおよびゼラチン誘導体は 2 種以上併用することもできる。

また、上記各種ゼラチンとゼラチン以外の水溶性ポリマーの併用も好ましく用いられる。

[0063]

上記バインダーの使用量は、通常、各構成層が支持体 1 m^2 当り、 $0.05 \sim 8 \text{ g}$ であり、好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ g}$ である。

また、上記熱現像感光材料の感光性層側の総バインダー量は支持体 1 m^2 当り、 $1 \sim 30 \text{ g}$ 、好ましくは $2 \sim 15 \text{ g}$ である。

[0064]

上記バインダーは公知の写真用硬膜剤で硬膜されることが好ましい。

硬膜剤としては、例えばビニルスルホン系硬膜剤、アルデヒド系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、N-メチロール系硬膜剤、ハロゲン置換-s-トリア

compound which desirable metal ion and complex forming reaction it can do is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 2- 174745 number and same 62 - 187847, Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-87097 number.

Especially, picoline acid, EDTA, benzyl iminodiacetic acid or other guar Ni di ウム salt, methyl guar Ni Ju ウム salt, tetraalkyl ammonium salt, alkali metal salt is desirable.

content to complexing agent sheet with $0.01 - 15 \text{ g/m}^2$, is preferably $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$.

[0061]

hydrophilic binder is desirable as binder which can do photothermographic material of the this invention and to use for complexing agent sheet, for example ethyl cellulose, polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, polyethylene glycol (molecular weight approximately 2,000 or greater), is gelatin, phthalated gelatin or other gelatin derivative, cellulose derivative, starch, agar, gum arabic or other synthesis or a natural polymeric substance, etc with alone, or 2 kinds or more jointly using, uses, these it is possible.

[0062]

Especially, gelatin is desirably used, it can use conventional alkali treated gelatin or the acid treated gelatin, or phenyl carbamoylated gelatin and phthalated gelatin or other gelatin derivative, but as gelatin, gelatin and the gelatin derivative can also jointly use 2 kinds or more.

In addition, also above-mentioned various gelatin and combined use of water soluble polymer other than gelatin are desirably used.

[0063]

As for amount used of above-mentioned binder, with usually, each constituent layer per support 1 m^2 , $0.05 - 8 \text{ g}$, is preferably $0.2 \sim 5 \text{ g}$.

In addition, entire binder amount of photosensitive layer side of above-mentioned photothermographic material per support 1 m^2 , is $1 - 30 \text{ g}$, preferably $2 \sim 15 \text{ g}$.

[0064]

Above-mentioned binder film hardening is done with photograph film hardener of the public knowledge, it is desirable.

As film hardener, you can list for example vinyl sulfone film hardener, aldehyde type film hardener, epoxy film hardener, N-methylol type film hardener, halogen

JP1999190894A

ジン系硬膜剤が挙げられる。

また、硬膜剤は高分子硬膜剤であってもよい。

【0065】

本発明の画像形成方法は、感光材料および錯化剤シート上に銀画像を形成することができる。

用途によって感光材料の画像を用いるか、錯化剤シートの画像を用いるかを選択すればよい。

一方、鮮鋭性等の性能から感光部の画像を利用するほうが汎用性があり好ましく用いられる。

【0066】

本発明のハロゲン化銀溶剤の例としては、特公平 7-120023 号に記載された一般式を含む化合物などが挙げられる。

本発明では、チオ硫酸塩(例えばチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム)、イミド系化合物(例えばウラシル、5-メチルウラシル、6-メチルウラシル、6-ブチルチオウラシル)、4 置換チオ尿素化合物、有機チオエーテル化合物、チオン化合物、活性メチレン化合物、メソイオン化合物が好ましく用いられる。

好ましくは、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、ウラシル、5-メチルウラシル、6-メチルウラシル、6-ブチルチオウラシルが用いられる。

特にチオ硫酸ナトリウムが好ましい。

本発明において、ハロゲン化銀溶剤は、感光材料、錯化剤シートに含有され、また現像時に外部から供給してもよい。

特に錯化剤シートにハロゲン化銀溶剤が含有されることが好ましい。

ハロゲン化銀溶剤の含有量は、ハロゲン化銀 1 モルに対して、通常 0.01 モル~10 モル、好ましくは、0.1 モル~5 モルである。

【0067】

本発明の物理現像核は、亜鉛、水銀、鉛、カドミウム、鉄、クロム、ニッケル、スズ、コバルト、銅などの重金属、パラジウム、白金、銀、金などの貴金属、あるいはこれらの諸金属の硫化物、セレン化物、テルル化物など、従来物理現像核として公知のものをすべて使用することができる。

substituted-s-triazine type film hardener.

In addition, film hardener is good even with polymer film hardener.

【0065】

image formation method of this invention can form silver image on photosensitive material and the complexing agent sheet.

If it should have selected whether it uses image of photosensitive material with application, or uses image of complexing agent sheet.

On one hand, method which utilizes image of photosensitive part from the sharpness or other performance is a commodity and is desirably used.

【0066】

As example of silver halide solvent of this invention, you can list compound etc which includes General Formula which is stated in Japan Examined Patent Publication Hei 7-120023 number.

With this invention, thiosulfuric acid salt (for example sodium thiosulfate, ammonium thiosulfate), imide compound (for example uracil, 5-methyl uracil, 6-methyl uracil, 6-butyl thiouracil), 4 substituted thio urea compound, organic thioether chemical compounds, it can use thione compound, active methylene compound, meso ionic compound desirably.

It can use preferably, sodium thiosulfate, ammonium thiosulfate, uracil, 5-methyl uracil, 6-methyl uracil, 6-butyl thiouracil.

Especially sodium thiosulfate is desirable.

Regarding to this invention, silver halide solvent is contained in photosensitive material, complexing agent sheet, in addition when developing is possible to supply from outside.

silver halide solvent is contained in especially complexing agent sheet is desirable.

content of silver halide solvent is usually 0.01 mole~10 mole, preferably, 0.1 mole~5 mole vis-a-vis silver halide 1 mole.

【0067】

physically developed nucleus of this invention can use those of public knowledge entirely zinc, mercury, lead, cadmium, iron, chromium, nickel, tin, cobalt, copper or other heavy metal, palladium, platinum, silver, gold or other noble metal, or sulfide, selenide, telluride etc of these metal, as physically developed nucleus

なかでも、亜鉛、銀、パラジウムの硫化物、銀が物理現像核として好ましく、金属銀、硫化亜鉛、硫化パラジウムが特に好ましい。

これらの物理現像核は併用して用いても良い。

これらの物理現像核物質は、対応する金属イオンを還元して、金属コロイド分散物を作るか、あるいは、金属イオン溶液と可溶性硫化物、セレン化物またはテルル化物溶液を混合して、水不溶性金属硫化物、金属セレン化物または金属テルル化物のコロイド分散物をつくることによって得られる。

これら物理現像核は、錯化剤シートに含有され、通常 10^{-6} ~ 1g/m^2 、好ましくは 10^{-5} ~ 0.1g/m^2 含まれる。

【0068】

本発明の画像形成方法に用いられる熱現像感光材料及び錯化剤シートには、上記以外に必要なに応じて下記に示すような各種添加剤を用いることができる。

【0069】

〔塩基プレカーサー〕加熱により脱炭酸して塩基性化合物を放出する化合物(Guanidinetrichloroacetate 等)、分子内求核置換反応により分解してアミン類を放出する化合物などが挙げられ、具体的には例えば、特開昭 56-130745 号、同 59-157637 号、同 59-166943 号、同 59-180537 号、同 59-174830 号、同 59-195237 号、同 62-108249 号、同 63-97942 号、同 63-96159 号、特開平 1-68746 号等に記載されている。

【0070】

〔熱溶剤〕熱現像感光材料及び錯化剤シートにおいて画像色素の転写促進その他の目的で用いられる熱溶剤は、熱現像時に液状化し熱現像や可溶性銀錯体の転写を促進する作用を有する化合物であり、常温では固体状態であることが好ましい。

【0071】

本発明で用いることの出来る熱溶剤としては、例えば米国特許 3,347,675 号、同 3,667,959 号、同 3,438,776 号、同 3,666,477 号、リサーチ・ディスクロージャー No.17,643 号、特開昭 51-19525

until recently.

sulfide, silver of zinc, silver, palladium it is desirable even among them as physically developed nucleus, metallic silver, zinc sulfide, palladium sulfide especially is desirable.

Jointly using, it is good using these physically developed nucleus.

These physically developed nucleus substance reducing metal ion which corresponds, make metal colloid dispersion, or, mix metal ion solution and soluble sulfide, selenide or telluride solution, make water insoluble metal sulfide, metal selenide or colloid dispersion of metal telluride it is acquired by .

These physically developed nucleus are contained in complexing agent sheet, usually 10^{-6} ~ 1g/m^2 , preferably 10^{-5} ~ 0.1g/m^2 are included.

【0068】

Kind of various additives which other than description above is shown on according to need description below is used to photothermographic material and complexing agent sheet which are used for image formation method of this invention, it is possible .

【0069】

decarboxylation doing with {base precursor } heating, disassembling compound which discharges basic compound (guanidine trichloroacetic acid etc), with intramolecular nucleophilic substitution reaction, be able to list compound etc which discharges amines, concrete for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-130745 number, same 59-157637, same 59-166943, same 59-180537, same 59-174830, same 59-195237, same 62-108249, same 63-97942, same 63-96159, It is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-68746 number etc.

【0070】

In {hot solvent } photothermographic material and complexing agent sheet image dye with copying making liquid it designates hot solvent which promotion other objective is used, as time of thermal developing and with compound which possesses action which promotes copying thermal developing and soluble silver complex, with ambient temperature it is a solid state, it is desirable .

【0071】

As hot solvent which can use with this invention, for example U.S. Patent 3,347,675 number, same 3,667,959, same 3,438,776, same 3,666,477, Research Disclosure No.17,643 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 51-

JP1999190894A

号、同 53-24829 号、同 53-60223 号、同 58-118640 号、同 58-198038 号、同 59-229556 号、同 59-68730 号、同 59-84236 号、同 60-191251 号、同 60-232547 号、同 60-14241 号、同 61-52643 号、同 62-78554 号、同 62-42153 号、同 62-44737 号、同 63-53548 号、同 63-161446 号、特開平 1-224751 号、同 2-863 号等の各公報に記載された化合物が挙げられる。

【0072】

[現像促進剤]例えば特開昭 59-177550 号、同 59-111636 号、同 59-124333 号、同 61-72233 号、同 61-236548 号、特開平 1-152454 号記載の化合物が有用であり、また、特開昭 61-159642 号、特開平 1-104645 号、特開平 1-110767 号記載の現像促進剤放出化合物等も用いることが出来る。

【0073】

[カブリ防止剤]本発明では、通常写真用として知られるカブリ防止剤を併用することができる。

また、水溶性ハロゲン化物(臭化カリウム、沃化カリウム、塩化ナトリウム等)等もカブリ防止その他の目的で使用する事が出来る。

上記カブリ防止剤は熱現像感光材料および錯化剤シートのいずれの層中にも添加することが出来る。

【0074】

本発明の熱現像感光材料と錯化剤シートには上記以外の各種の公知の写真用添加剤を用いることができ、例えば、フィルター染料、蛍光増白剤、帯電防止剤、界面活性剤(アニオン系、カチオン系、ノニオン系、含弗素アニオン系等)、無機及び有機のマット剤、紫外線吸収剤を含有することが出来る。

これらについては具体的には RD(リサーチ・ディスクロージャー)誌 No.17,029 号、同 No.29,963 号、特開昭 62-135825 号、及び同 64-13546 号の各公報に記載されている。

【0075】

これらの各種添加剤は感光性層のみならず、中間層、下引き層、保護層あるいはバックング層等任意の構成層中に適宜添加することが出来る。

19525 number, same 53 - 24829, same 53 - 60223, same 58 - 118640, same 58 - 198038, same 59 - 229556, same 59 - 68730, same 59 - 84236, same 60 - 191251, same 60 - 232547, same 60 - 14241, same 61 - 52643, same 62 - 78554, same 62 - 42153, same 62 - 44737, same 63 - 53548, same 63 - 161446, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-224751 number, you can list compound which is stated in the same 2 - 863 or other each disclosure.

【0072】

compound which is stated in {development promotor} for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-177550 number and same 59 - 111636, same 59 - 124333, same 61 - 72233, same 61 - 236548, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 152454 number being useful, in addition, it uses also development promotor releasing compound etc which, is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 159642 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 104645 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 110 767 number it is possible .

【0073】

With {antifoggant} this invention, antifoggant which is known usually as photograph can be jointly used.

In addition, with fog prevention other objective you use also water solubility halide compound (potassium bromide, potassium iodide, sodium chloride etc) etc it is possible .

Adds above-mentioned antifoggant in layer of in each case of photothermographic material and complexing agent sheet is possible .

【0074】

Be able to use photograph additive of various public knowledge other than description above of photothermographic material and complexing agent sheet of this invention, for example filter dye, fluorescent whitener, antistatic agent, detergent (anionic type, cationic type, nonionic type, fluorine-containing anionic type etc), matte agent, ultraviolet absorber of inorganic and organic is contained is possible .

Concerning these concretely RD (Research Disclosure) magazine No.17,029 number, the same No.29,963 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 2- 135825 number, and same it is stated in each disclosure 64 - 13546.

【0075】

These various additives photosensitive layer furthermore, in constituent layer of option such as interlayer, subbing layer, protective layer or backing layer adds is possible

る。

【0076】

本発明の熱現像感光材料と組み合わせて用いられる錯化剤シートは、支持体とこの上に設けられた可溶性銀錯体を現像する物理現像層などから構成されるが、好ましくは物理現像層が親水性バインダー中に物理現像核を含有する錯化剤シートである。

【0077】

上記錯化剤シートの支持体としては、透明支持体、反射支持体のいずれであってもよい。

具体的には、ポリエチレンフタレートやポリプロピレン及びこれらの支持体中に硫酸バリウムや二酸化チタン等の白色顔料を添加した支持体、紙支持体上に白色顔料を含有する熱可塑性樹脂(ポリエチレン等)を被覆した積層紙を用いることが出来る。

【0078】

紙支持体を用いる場合には特に紙支持体の両面をポリエチレンで被覆した支持体が好ましく、この場合、少なくとも一方の側(特に好ましくは錯化剤含有層側)のポリエチレン中には酸化チタンを含有していることが好ましい。

【0079】

上記錯化剤シートには公知の各種添加剤を添加することが出来る。

そのような添加剤としては、例えば、汚染防止剤、紫外線吸収剤(例えば特開昭 60-130735 号公報、同 61-153638 号公報などに記載されているベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等)、蛍光増白剤(例えば特開昭 61-143752 号公報に記載されているジアミノスチルベン系化合物、特開昭 63-147166 号公報に記載されている化合物等)、画像安定剤(例えば特開昭 59-182785 号公報、同 61-159644 号公報)、現像促進剤、カブリ防止剤(KBr, NaCl, KI、ベンゾトリアゾール誘導体や 1-フェニル-5-メルカプトトリアゾール誘導体などの等含窒素複素環化合物等)、pH 調節剤(酸及び酸プレカーサー、塩基プレカーサー等)、熱溶剤、有機フッ素系化合物、油滴、界面活性剤、硬膜剤、重合体ラテックス(例えば特開昭 61-156045 号に記載)、マツ剤及び各種遷移金属イオン等が挙げられる。

appropriately .

【0076】

As for complexing agent sheet which is used combining with photothermographic material of this invention, it is constituted from support and physical developing layer etc which develops soluble silver complex which is provided on this, but it is a complexing agent sheet where preferably physical developing layer contains physically developed nucleus in hydrophilic binder.

【0077】

As support of above-mentioned complexing agent sheet, it is good with whichever of transparent support, reflective support.

Concretely, laminate paper which covered thermoplastic resin (polyethylene etc) which contains the white pigment on support, paper support which adds barium sulfate and titanium dioxide or other white pigment in polyethylene phthalate and polypropylene and in support of these is used, it is possible .

【0078】

When paper support is used, support which covered both surfaces of the especially paper support with polyethylene is desirable, in this case, titanium dioxide is contained in polyethylene of side (particularly preferably complexing agent containing layer side) of at least one, is desirable.

【0079】

To above-mentioned complexing agent sheet various additives of public knowledge is added is possible .

As that kind of additive, for example soiling prevention medicine, ultraviolet absorber (benzophenone type compound, benzotriazole type compound etc which is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-130735 disclosure, same 61 - 153638 disclosure etc), fluorescent whitener (compound etc which is stated in diamino stilbene compound, Japan Unexamined Patent Publication Showa 63- 147166 disclosure which is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 61- 143752 disclosure), image stabilizer (for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-182785 disclosure, same 61 - 159644 disclosure), development promotor, antifoggant (KBr, NaCl, KI, benzotriazole derivative and 1-phenyl-5-mercapto triazole derivative or other etc nitrogen-containing heterocyclic compound etc), pH adjustment medicine (acid and acid precursor, base precursor etc), hot solvent, organic fluorine type compound, oil drop, detergent, film hardener, polymer latex (In for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 61- 156045 number statement), you can list matte

JP1999190894A

色素媒染剤は含まない方が好ましい。

【0080】

上記錯化剤シートはカールバランスをとったり、すべり性を改善するためにいわゆるバック層を有することが出来る。

バック層は親水性バインダーあるいは疎水性バインダーのいずれも用いることが出来るが、用途や構成に合わせて適宜選択することが出来る。

【0081】

本発明の熱現像感光材料には、感光性層の他に下引き層、中間層、保護層、フィルター層、バックリング層、剥離層等の非感光性層を任意に設けることが出来る。

【0082】

本発明の熱現像感光材料は、感光材料の感色性に適した公知の露光手段に依って露光されることが出来る。

【0083】

用いることのできる露光光源としては、タングステンランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、水銀灯、CRT 光源、FO-CRT 光源、発光ダイオード、レーザー光源(例えばガスレーザー、色素レーザー、YAG レーザー、半導体レーザー等)等を単独あるいは複数組み合わせ用いることが出来る。

また、半導体レーザーと SHG 素子(第 2 高調波発生素子)とを組み合わせた光源も用いることが出来る。

【0084】

本発明の熱現像感光材料は、像露光後または露光と同時に、好ましくは、60~100 deg C、さらに好ましくは 70~100 deg C で、好ましくは 1~100 秒間、さらに好ましくは 2~60 秒間加熱現像され、銀画像が感光材料または錯化剤シート上に形成される。

【0085】

本発明の画像形成方法においては、熱現像する直前に、微量の水を感光材料または錯化剤シートに供給してから両者を張り合わせて熱現像してもよい。

agent and various transition metal ions etc.

As for dye mordant dye one which is not included is desirable.

【0080】

It possesses so-called backing layer in order above-mentioned complexing agent sheet takes curl balance, to improve slipperiness it is possible.

backing layer uses in each case of hydrophilic binder or hydrophobic binder is possible, but adjusting to application and constitution, it selects it is possible appropriately.

【0081】

In photothermographic material of this invention, to other than photosensitive layer subbing layer, interlayer, protective layer, filter layer, backing layer, release layer or other nonphotosensitive layer is provided in option, it is possible.

【0082】

As for photothermographic material of this invention, is exposed is possible with the exposure means of public knowledge which is suited for color sensitivity of photosensitive material.

【0083】

alone or plural combining tungsten lamp, halogen lamp, xenon lamp, mercury lamp, CRT light source, FO-CRT light source, light emitting diode, laser light source (for example gas laser, dye laser, YAG laser, semiconductor laser etc) etc as exposure light source which can use, it uses, it is possible.

In addition, it uses also light source which combines semiconductor laser and the SHG element (second harmonic-generating element) it is possible.

【0084】

photothermographic material of this invention is done, simultaneously with after or exposure image exposure, preferably, 60~100 deg C, furthermore with preferably 70~100 deg C, preferably 1~100 second, furthermore preferably 2~60 second thermal developing, silver image is formed on photosensitive material or complexing agent sheet.

【0085】

Regarding to image formation method of this invention, after thermal developing immediately before doing, supplying water of trace amount to photosensitive material or the complexing agent sheet, pasting together both, thermal developing it is possible to do.

この場合、水は単なる水であってもよく、アルカリ性の水溶液や界面活性剤や前記熱溶剤、亜硫酸イオンを含有する水であってもよく、又本発明の一般式(1)で表される化合物を含有する水であってもよい。

水の供給量はそれぞれ、供給する感光材料あるいは受像材料の最大膨潤膜厚の範囲内であることが好ましい。

また、この水の中には前記添加剤の他に公知のカビ防止剤、現像促進剤あるいはカブリ防止剤、蛍光増白剤などを含んでいてもよい。

【0086】

本発明の熱現像感光材料において、熱現像する際には公知の加熱手段を適用することが出来る、例えば、加熱されたヒートブロックや面ヒータに接触させたり、熱ローラや熱ドラムに接触させる方式、高温に維持された雰囲気中を通過させる方式、高周波加熱方式を用いる方式、あるいは、感光材料または受像部材の裏面にカーボンブラック層の様な発熱導電性物質を設け、通電することにより生ずるジュール熱を利用する方式など公知の熱現像方式を適用することが出来る。

【0087】

熱現像時における加熱パターンは特に制限がなく、一定温度で行なう方法、現像初期を高温状態で先行し現像後半を低温状態で先行する方法、あるいはこの逆の方法、さらには3ステップ以上に温度領域を変化させる方法や連続的に温度を変化させる方式等任意の方法で行なうことが出来る。

特に、特開昭 63-250646 号に記載されているように、色素放出方式において、銀現像が色素放出反応に先行して優先的に起こるように予め低温で現像して、ある程度銀現像を行ってから加熱現像することもできる。

【0088】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の様態はこれに限定されない。

possible to do.

In this case, water is good even with mere water, is good even with aqueous solution of alkaline, and water which contains detergent and aforementioned hot solvent, sulfite ion is good even with water which contains compound which in addition is displayed with General Formula (1) of this invention.

supply amount of water is inside range of maximum swollen film thickness of photosensitive material or image-receiving material which respectively is supplied, it is desirable.

In addition, it is possible to include mold preventing agent, development promotor or antifoggant, fluorescent whitener etc of public knowledge in other than aforementioned additive in this water.

【0086】

In photothermographic material of this invention, when thermal developing doing, heating means of the public knowledge is applied to be possible, system, which uses the system, high frequency heating system which passes in atmosphere which is maintained to the system, high temperature which for example contacts heat block and surface heater which are heated, contacts heated roller and hot drum or, It provides heat emission electrically conductive substance like carbon black layer in back surface of photosensitive material or image receiving unit material, thermal developing system of public knowledge such as system which utilizes joule heat which it occurs by turning on electricity it is applied it is possible.

【0087】

Method where heating pattern at time of thermal developing is notespecially restriction, does with constant temperature. Development initial stage is done with high temperature state and method the development last half being done with low temperature state. Or method of this opposite. Furthermore 3 step or more temperature domain is done with method of option such as method which changes and in continuous temperature system which changes, it is possible.

Especially, as stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-250646 number, silver development preceding in dye releasing reaction in dye discharge system, in order to happen in the preferential, developing beforehand with low temperature, after developing certain extent silver, thermal developing it is possible also to do.

【0088】

【Working Example(s)】

Below, listing Working Example, you explain this invention in detail, but state of this invention is not limited in this.

JP1999190894A

[0089]

実施例-1

ハロゲン化銀の調製

ゼラチン水溶液中に平均粒径 $0.12 \mu\text{m}$ の AgCl 粒子を添加し、この乳剤をコア乳剤として、硝酸銀乳剤と塩化ナトリウム水溶液を pAg をコントロールしながら同時添加して、単分散の立方晶塩化銀乳剤(平均粒径 $0.25 \mu\text{m}$)を調整した。

なお、粒子形成の過程で、粒子径が $0.20 \mu\text{m}$ になる段階でハロゲン化銀 1 モルあたり 10^{-8} モルの六塩化イリジウム(IV)カリウムを添加した。

[0090]

常法に従って脱塩後、 40 deg C で、 $\text{pAg}=7.5$ 、 $\text{pH}=5.8$ に調整した。

ついで、ハロゲン化銀 1 モルあたり 3.5 mg のチオ硫酸ナトリウムを添加し、 60 deg C で最適点まで化学熟成した後、増感色素-1 をハロゲン化銀 1 モルあたり 15 mg をメタノール溶液として添加した。

増感色素添加後、さらに 60 deg C で 10 分間熟成してから、安定剤として ST-1 をハロゲン化銀 1 モルあたり 0.9 g 添加して化学増感を終了させてハロゲン化銀乳剤を得た。

[0091]

増感色素-1

構造式-2

本発明の 1-4 で表される化合物の分散物の調製

本発明の化合物(1-4) 10 g および 3.7% ゼラチン水溶液 100 ml と界面活性剤(SU-1) 0.3 g の混合水成分とさらにに直径 0.8 mm ガラスビーズ約 120 g をサンドグラインダー(BSG-1/16 アイメックス(株)社製)で 1 時間 2200 回転で分散した。

分散後、ガラスビーズを濾別し 25 ml の水でガラスビーズを洗浄し、洗浄水は分散液に混合し、攪拌して均一な分散液を得た。

分散物の粒径は約 $0.5 \mu\text{m}$ であった。

[0092]

1-フェニル-4,4'-ジメチル-3-ピラゾリドン分散物の調製

[0089]

Working Example-1

Manufacturing silver halide

It added AgCl particle of average particle diameter $0.12 \mu\text{m}$ in gelatin aqueous solution, while controlling pAg, simultaneous addition doing silver nitrate emulsion and sodium chloride aqueous solution with this emulsion as core emulsion, it adjusted cubic crystal silver chloride emulsion (average particle diameter $0.25 \mu\text{m}$) of monodisperse.

Furthermore, with process of grain forming, hexachloroiridium (IV) potassium of silver halide per mole 10^{-8} mole was added with step where particle diameter becomes $0.20 \mu\text{m}$.

[0090]

Following to conventional method, after desalting, with 40 deg C , you adjusted $\text{pAg}=7.5$, $\text{pH}=5.8$.

Next, it added sodium thiosulfate of silver halide per mole 3.5 mg , with 60 deg C chemical ripening after doing, sensitizing dye-1 it added silver halide per mole 15 mg to optimum point as methanol solution.

After sensitizing dye adding, after furthermore 10 min maturing with 60 deg C , silver halide per mole 0.9 g adding ST-1 as stabilizer, ending chemical sensitization, it acquired silver halide emulsion.

[0091]

sensitizing dye-1

structural formula-2

With 1 - 4 of this invention is displayed manufacturing dispersion of the compound which

compound of this invention (1 - 4) 10 g and 3.7% gelatin aqueous solution 100 ml and detergent (SU-1) the mixed water component of 0.3 g furthermore diameter 0.8 mm glass beads approximately 120 g with sand grinder (BSG-1/16 Aimex Corp. supplied) were dispersed with 1 hour 2200 revolution.

After dispersing, it filtered glass beads and washed glass beads with the water of 25 ml , mixed wash water to dispersion, agitated and acquired uniform dispersion liquid. particle diameter of dispersion was approximately $0.5 \mu\text{m}$.

[0092]

1-phenyl-4,4'-dimethyl-3-pyrazolidone dispersion manufacturing

JP1999190894A

1999-7-13

1-フェニル-4,4'-ジメチル-3-ピラゾリドン 22g と 3.7%ゼラチン水溶液 120ml と界面活性剤 (SU-1)0.7g の混合水成分とさらに直径 0.8mm ガラスビーズ約 180g をサンドグラインダー (BSG-1/16 アイメックス(株)社製)で 1 時間 2200 回転で分散した。

分散後、ガラスビーズを濾別し 25ml の水でガラスビーズを洗浄し、洗浄水は分散液に混合した。

分散物の粒径は約 0.5 μ m であった。

[0093]

上記乳剤、本発明の化合物の分散液等を用いて感光材料 101 を作製した。

厚さ 180 μ m のゼラチン下引き済のポリエチレンテレフタレートに下記の構成の層を塗設した。

ここで各素材の添加量は熱現像感光材料 1m² 当たりの量(g)で示し、感光性ハロゲン化銀乳剤は銀に換算して示した。

[0094]

第 1 層(水に難溶な塩基性金属化合物層)

アルカリ処理ゼラチン 1.85g

フェニルカルバモイル化ゼラチン 0.35g

ポリビニルピロリドン(PVP) 0.30g

水酸化亜鉛 1.50g

界面活性剤(SU-1) 0.09g

界面活性剤(SU-2) 0.09g

第 2 層(現像剤含有層)

アルカリ処理ゼラチン 2.90g

フェニルカルバモイル化ゼラチン 0.10g

ポリビニルピロリドン(PVP) 0.10g

ポリエチレングリコール(分子量 2000) 0.15g

1-フェニル-4,4'-ジメチル-3-ピラゾリドン 0.27g

界面活性剤(SU-1) 0.05g

界面活性剤(SU-2) 0.02g

ジスルホヒドロキシアミン 2 ナトリウム 5.40g

ハイドロキノン 第3層(乳剤層)

1-phenyl-4,4'-dimethyl-3- pyrazolidone 22g and 3.7% gelatin aqueous solution 120 ml and detergent (SU-1) mixed water component of 0.7 g furthermore diameter 0.8 mm glass beads approximately 180 g with sand grinder (BSG-1/16 Aimex Corp. supplied) weredispersed with 1 hour 2200 revolution.

After dispersing, it filtered glass beads and washed glass beads with thewater of 25 ml, mixed wash water to dispersion.

particle diameter of dispersion was approximately 0.5; μ m m.

[0093]

photosensitive material 101 was produced making use of dispersion etc of compound of theabove-mentioned emulsion、 this invention.

Layer of below-mentioned constitution coating was done in polyethylene terephthalate of gelatin subbed of thickness 180 ; μ m m.

Here it showed addition quantity of each material with quantitative (g) per photothermographic material 1m², converting to silver, it showed photosensitive silver halide emulsion.

[0094]

first tier (In water poorly soluble basic metal compound layer) alkali treated gelatin 1.85g

phenyl carbamoylated gelatin 0.35g

polyvinyl pyrrolidone (PVP) 0.30 g

zinc hydroxide 1.50g

detergent (SU-1) 0.09 g

detergent (SU-2) 0.09 g

second tier (developer containing layer)

alkali treated gelatin 2.90g

phenyl carbamoylated gelatin 0.1 0g

polyvinyl pyrrolidone (PVP) 0.10 g

polyethylene glycol (molecular weight 2000) 0.15 g

1-phenyl-4,4'-dimethyl-3- pyrazolidone 0.27g

detergent (SU-1) 0.05 g

detergent (SU-2) 0.02 g

di sulfo hydroxylamine disodium 5.40g

0.55g

1999-7-13

JP1999190894A

hydroquinone third layer (emulsion layer)				0.55 g
アルカリ処理ゼラチン				1.60g
alkali treated gelatin				1.60 g
感光性ハロゲン化銀乳剤				1.75g
photosensitive silver halide emulsion				1.75 g
フェニルカルバモイル化ゼラチン				0.34 g
phenyl carbamoylated gelatin				0.34 g
ポリビニルピロリ	ドン(PVP)			0.15g
poly vinyl pyrrol	Don (PVP)			0.15 g
界面活性剤(SU)	-1)			0.09g
SU detergent	-1)			0.09 g
界面活性剤(SU)	-2)			0.03g
SU detergent	-2)			0.03 g
現像抑制剤				0.06g
development suppressant				0.06 g
現像抑制剤-2				0.04g
development suppressant - 2				0.04 g
色素-1				0.05g
dye - 1				0.05 g
色素-2 第4層(保護層)				0.02g
dye - 2 4th layer (protective layer)				0.02 g
アルカリ処理ゼラチン				0.24g
alkali treated gelatin				0.24 g
フェニルカルバモイル化ゼラチン				0.09g
phenyl carbamoylated gelatin				

phenyl carbamoylated gelatin				
ポリビニルピロリ	ドン(PVP)			0.09 g
poly vinyl pylori				0.05g
界面活性剤(SU	Don (PVP)			0.05 g
SU detergent	- 1)			.002g
界面活性剤(SU	- 1)			.002 g
SU detergent	- 2)			.010g
硬膜剤-1	- 2)			.010 g
film hardener - 1				0.07g
硬膜剤-2				0.07 g
film hardener - 2				0.04g
PMMAラテック				0.04 g
PMMA ラ TEX	ス(サイ	3		0.01g
	サイ ス	3		0.01 g

感光材料 101 と同様の方法で、第 1 層の水酸化亜鉛を同量、第 2 層に添加した以外は同様に感光材料 102 を作製した。

【0095】

次に感光材料 101 および 102 から、表 1 に表される構成に変えた以外は同様に感光材料 103~112 を作製した。

なお化合物 1-4 は 1m^2 あたり 2.5g、抑制剤-2 は 1m^2 あたり 0.9g を添加した。

H-1、H-2 はそれぞれ 1m^2 あたり 1.1g、1.0g 添加した。

【0096】

【化 9】

With method which is similar to photosensitive material 101, other than adding the zinc hydroxide of first tier to same amount, second tier, photosensitive material 102 was produced in sameway.

[0095]

Next from photosensitive material 101 and 102, other than changing into constitution which is displayed in Table 1 photosensitive material 103~112 was produced in sameway.

Furthermore as for compound 1-4 per 1m^2 as for 2.5 g, suppressant-2 per 1m^2 0.9 g were added.

Per 1m^2 1.1 g, 1.0g it added H-1, H-2 respectively.

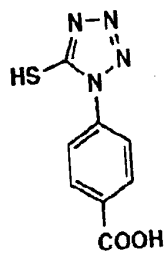
[0096]

[Chemical Formula 9]

1999-7-13

JP1999190894A

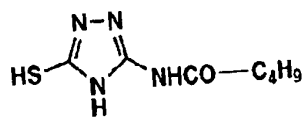
H-1



[0097]

[化 10]

H-2



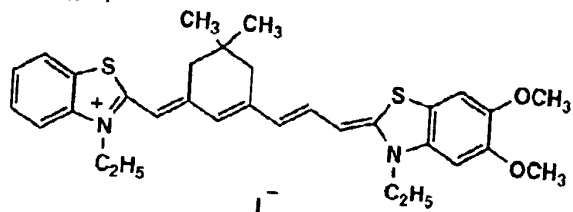
[0097]

[Chemical Formula 10]

JP1999190894A

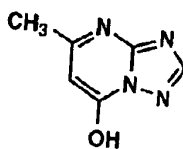
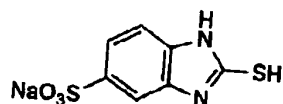
1999-7-13

増感色素-1



現像抑制剤

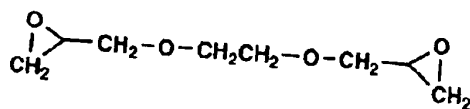
ST-1



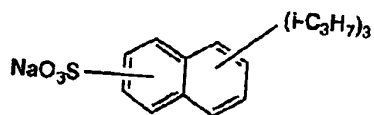
硬膜剤-1

$C(CH_2SO_2CH=CH_2)_4$ と $H_2N-CH_2CH_2-SO_3K$ の 1 : 0.75 (モル比) の反応生成物

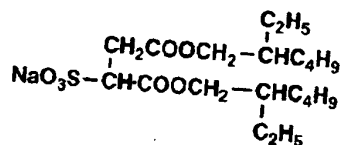
硬膜剤-2



界面活性剤 (SU-1)



界面活性剤 (SU-2)



【0098】

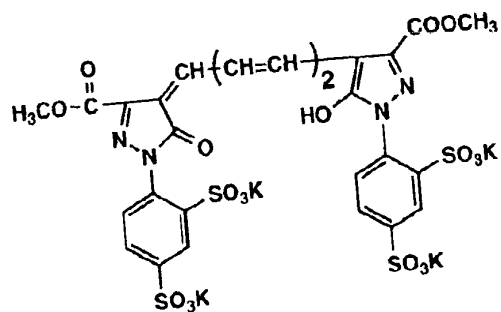
【化 11】

【0098】

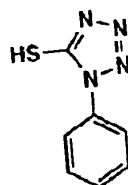
[Chemical Formula 11]

JP1999190894A

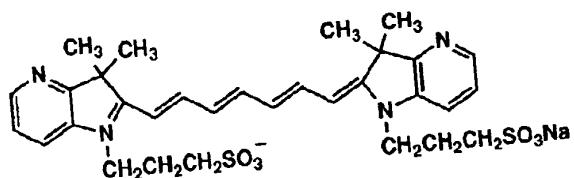
色素-1



現像抑制剤-2



色素-2



[0099]

【0099】

[Table 1]

【表 1】

感光材料 No.	1層	2層	3層	4層	備考
101	水酸化亜鉛				比較
102		水酸化亜鉛			比較
103	水酸化亜鉛 化合物 1-4				本発明
104	水酸化亜鉛	化合物 1-4			比較
105	化合物 1-4	水酸化亜鉛			比較
106		水酸化亜鉛 化合物 1-4			本発明
107	水酸化亜鉛 抑制剤-2				比較
108	水酸化亜鉛	抑制剤-2			比較
109	抑制剤-2	水酸化亜鉛			比較
110		水酸化亜鉛 抑制剤-2			比較
111	水酸化亜鉛 H-1				比較
112	水酸化亜鉛 H-2				比較

[0100]

【0100】

得られた熱現像感光材料を 40 deg C、相対湿度 60% で 2 日間保存し、目的の硬膜度まで硬膜さ

2 day it retained photothermographic material which it acquires with 40 deg C、relative humidity 60%, the film

せた。

[0101]

錯化剤シートの作製

厚さ 120 μ m の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体(錯化剤含有層側がポリエチレンに対して 10 重量%の 2 酸化チタン含有)上に、以下の組成からなる受像層を塗設し、錯化剤シート 201 を作製した(添加量は受像材料の 1m² 当たりの量で示す。)

[0102]

第 1 層

ゼラチン 2.0g

界面活性剤(SU-1) 0.02g

界面活性剤(SU-2) 0.01g

流動パラフィン 0.5g

ベンジルイミノ 2 酢酸ナトリウム 2.8g

第 2 層(物理現象核層)

ゼラチン

gelatin

界面活性剤(SU-1

SU - 1 detergent

界面活性剤(SU-2)

detergent (SU - 2)

ジイソデシルフタレー

diisodecyl cover ray

ポリビニルアルコール(PVP)

polyvinyl alcohol (PVP)

ベンジルイミノ 2 酢酸ナトリウム

benzyl imino 2 sodium acetate

チオ硫酸ナトリウム

hardening did to degree of film hardening of objective.

[0101]

Production of complexing agent sheet

On paper support (complexing agent containing layer side vis-a-vis polyethylene titanium dioxide content of 10 weight%) which laminates both surfaces of thickness 120 μ m with polyethylene, image receiving layer which consists of composition below was done the coating, complexing agent sheet 201 was produced (It shows addition quantity at quantity per 1 m² of image-receiving material.).

[0102]

first tier

gelatin 2.0g

detergent (SU-1) 0.02 g

detergent (SU-2) 0.01 g

liquid paraffin 0.5g

benzyl imino 2 sodium acetate 2.8g

second tier (physically developed nucleus layer)

ゼラチン						2. 0g
gelatin						2.0 g
界面活性剤(SU-1)					0. 08g
SU - 1 detergent)					0.08 g
界面活性剤(SU-2)						0. 03g
detergent (SU - 2)						0.03 g
ジイソデシルフタレー						0. 4g
diisodecyl cover ray	ト(DI					0.4 g
ポリビニルアルコール(PVP)	DI jp7					0. 4g
polyvinyl alcohol (PVP)						0.4 g
ベンジルイミノ 2 酢酸ナトリウム						2. 8g
benzyl imino 2 sodium acetate						2.8 g
チオ硫酸ナトリウム						0. 71g

JP1999190894A

sodium thiosulfate							0.71 g
金属銀 第3層(保護層)							0.01 g
							0.01 g
metallic silver third layer (protective layer)							0.45 g
ゼラチン							0.45 g
gelatin							0.08 g
ポリビニルアルコール							0.08 g
polyvinyl alcohol							0.09 g
界面活性剤(SU-1)						0.09 g
)						0.08 g
SU-1 detergent							0.08 g
硬膜剤-1							0.08 g
film hardener - 1							

得られた錯化剤シートは 23 deg C で 3 日間保存して、目的の硬膜度まで硬膜させた。

なお、これらの錯化剤シートの膜面 pH は、9.8 であった。

【0103】

熱現像感光材料の評価

得られた熱現像感光材料を 786nm の半導体レーザーを用いてウェッジ露光を行い、純水中に約 2 秒間浸漬し、錯化剤シートの錯化剤含有層面と感光層面を重ね合わせた後、85 deg C、15 秒間加熱した。

ついで、錯化剤シートを剥離すると感光材料および錯化剤シートに銀画像が得られた。

得られた感光材料の Dmax と Dmin の透過濃度を PDA-65:コニカ(株)製を用いて測定した。

さらに、得られた画像を 85 deg C、湿度 60% の条件で 2 日保存し、Dmin 部の濃度を測定した。

Dmax、Dmin およびステイン上昇分として保存後と即の Dmin の値の差を表 2 にまとめた。

complexing agent sheet which it acquires 3 -day period retaining with 23 deg C, the film hardening did to degree of film hardening of objective.

Furthermore, film surface pH of these complexing agent sheet was 9.8.

[0103]

evaluation of photothermographic material

photothermographic material which it acquires it did wedge exposure making use of semiconductor laser of 786 nm, approximately 2 second soaked in pure water, complexing agent containing layer aspect of complexing agent sheet and after superposing photosensitive layer surface, 85 deg C, 15 second it heated.

Next, when it peels off, silver image acquired complexing agent sheet in photosensitive material and complexing agent sheet.

Dmax of photosensitive material which it acquires and transmission density of Dmin were measured PDA-65: Konica Corp. (DB 69-055-2815) make of making use.

Furthermore, image which is acquired 2 days was retained with the condition of 85 deg C, humidity 60%, concentration of Dmin section was measured.

After retaining difference of value of same Dmin was collected to Table 2 as Dmax, Dmin and stain rise amount.

【0104】

【表 2】

感光材料 No.	錯化剤シート 201			備考
	Dmax	Dmin	ステイン 上昇	
101	3.09	0.36	0.37	比較
102	3.06	0.35	0.46	比較
103	3.09	0.15	0.06	本発明
104	3.08	0.25	0.15	比較
105	3.10	0.26	0.14	比較
106	3.12	0.16	0.07	本発明
107	1.75	0.30	0.34	比較
108	1.65	0.32	0.35	比較
109	1.82	0.34	0.33	比較
110	1.61	0.36	0.37	比較
111	1.87	0.38	0.35	比較
112	1.83	0.36	0.36	比較

【0104】

[Table 2]

1999-7-13

【0105】

表 2 から明らかなように、一般式(1)で表される化合物の変わりに抑制剤-2、H-1 および H-2 を用いた感光材料は Dmax が低下し Dmin が高いのに対し、本発明の画像形成方法は、短時間でディスクリミネーションに優れ、かつ画像保存性の優れた白黒の銀画像が得られることが判る。

【0105】

As been clear from Table 2, as for photosensitive material which uses suppressant-2, H-1 and H-2 in place of compound which is displayed with General Formula (1) Dmax decreases and image formation method of this invention in short time is superior in discrimination vis-a-vis Dmin being high, monochromatic silver image whereat same time image storage property is superior is acquired understands.

【0106】

錯化剤シートの評価

上記処理で得られた錯化剤シートの Dmax と Dmin の反射濃度を PDA-65:コニカ(株)製を用いて測定した。

【0106】

evaluation of complexing agent sheet

Dmax of complexing agent sheet which is acquired in above-mentioned treatment and reflected intensity of Dmin were measured PDA-65: Konica Corp. (DB 69-055-2815) make of making use.

さらに得られた画像を 85 deg C、湿度 60%の条件下で 2 日保存し、Dmin 部の濃度を測定した。

Furthermore image which is acquired 2 days was retained with the condition of 85 deg C、 humidity 60%, concentration of Dmin section was measured.

Dmax、Dmin およびステイン上昇分として保存後と即の Dmin の値の差を表 3 にまとめた。

After retaining difference of value of same Dmin was collected to Table 3 as Dmax、Dmin and stain rise amount.

【0107】

【表 3】

【0107】

[Table 3]

JP1999190894A

感光材料 No.	Dmax	Dmin	ステイン 上昇	備考
101	1.95	0.51	0.27	比較
102	1.94	0.52	0.28	比較
103	2.01	0.16	0.07	本発明
104	1.93	0.35	0.22	比較
105	1.96	0.31	0.21	比較
106	2.00	0.16	0.08	本発明
107	1.76	0.34	0.38	比較
108	1.77	0.32	0.42	比較
109	1.72	0.36	0.39	比較
110	1.73	0.38	0.44	比較
111	1.77	0.39	0.39	比較
112	1.76	0.41	0.38	比較

【0108】

本発明の画像形成方法は、錯化剤シート上においても、ディスクリミネーションに優れ、かつ画像保存性の優れた白黒の銀画像が得られたことがわかる。

【0109】

【発明の効果】

実施例で実証した如く、本発明による画像形成方法は、白黒画像を形成する方法において、短時間で高濃度、低 Dmin のディスクリミネーションに優れた画像が得られ、さらに画像保存性に優れた効果を有する。

【0108】

In on complexing agent sheet, it is superior in discrimination, monochromatic silver image where at the same time image storage property is superior it acquired image formation method of the this invention, it understands .

【0109】

[Effects of the Invention]

As though it proved with Working Example, as for image formation method, regarding to method which forms black-and-white image, image which in short time is superior in discrimination of high concentration, low Dmin is acquired with the this invention , furthermore possesses effect which is superior in the image storage property.

